

072形 日立偏光干渉フーリエ変換分光システムと
その化学計測への応用(その1)

間宮真佐人*

1. はじめに

化学量を計測するいわゆる分析化学では光スペクトロメトリは欠くことのできない重要な計測方法であるが、その測定装置である分光光度計は年々進歩改良が加えられているとはいえ、本質的な分子素子は20年来変化はなく、化学計測における感度、精度は限界に突当って久しいのが現状である。分析化学に携わるわれわれはこの障壁を乗り越え、分光化学計測を進展させるには従来の概念を打破し、根本的に原理、方法の異なる測定効率のよい分光計の開発が必要であると痛感し、10年来暗中模索していた。干渉分光法は、Fellgett's Advantageと呼ばれるすべての測定波長を同時に測光できる点と、JacquinotのAdvantageといわれるスリット形分散分光計に較べ大きな光束を利用できる点などきわめて測光効率のよい方法であるが、Michelson形およびLamellar回析格子形の干渉計では、化学者が主として測定する波長域(赤外指紋領域~紫外)では光学的、機械的精度がきびしく要求され、装置を設置したとしても、その測定精度を保つには特殊な専門家以外扱えそうもない。また、Ethalon, Fabry-Perot形干渉計では測定範囲が狭く、化学計測にはその対象が極端に制限される。われわれは干渉分光の測定効率のよさを生かし、化学的利用価値の高い波長域を測定するには、単結晶の複屈折を利用する偏光干渉方式によるフーリエ変換システムが最も実用的であろうと考え、その製作を日立製作所に依頼した。今春そのシステムが完成し、現在、近赤外領域の測定を行っているが、この優れたフーリエ変換分光システムを広く化学計測へ応用していただくため本稿では基礎的な干渉分光法の原理を解説し、次号で現在までに得られたデータとそれをもとに本分光法の将来への展望について私見を述べてみたい。

2. フーリエ変換分光法の基礎原理

光の干渉を利用する分光測定法は、19世紀に開発され長い間等閑視されていた干渉計を20世紀に開発されたエレクトロニクスの技術を巧みに組合せたことにより生かされた新しい分光測定法である。これには、従来の分散形分光器によりあらかじめ分光し、きわめて狭い波数域の光を干渉効果により直接高分解能で測定するFabry-Perot形の干渉分光法と、測定すべき光を2つに分別し、一定速度で光路差をつけながら、再び合成してその干渉図形をまず測定し、次いでそれをフーリエ変換の計算を行いスペクトルを測定する干渉分光法とがある。フーリエ変換分光法は後者を指す。これにはフーリエ変換という退

屈な気の長い根気のいる計算を行わなくてはならないため、特に化学の分野では縁遠い分光測定法となった。しかし、電子計算機の急激な進歩と普及により、この計算は容易になり、ここに従来の分光光度計とは全く異なるユニークな分光測定システムが誕生し、実用段階に入ってきたのである。

072形 日立偏光干渉分光測定システムの説明に入る前に原理的に単純なMichelson形干渉計(070形日立遠赤外干渉分光計)を例に考えて見よう。

2.1 Michelson形干渉計

この干渉計の光学系の原理は図1のようになっている。

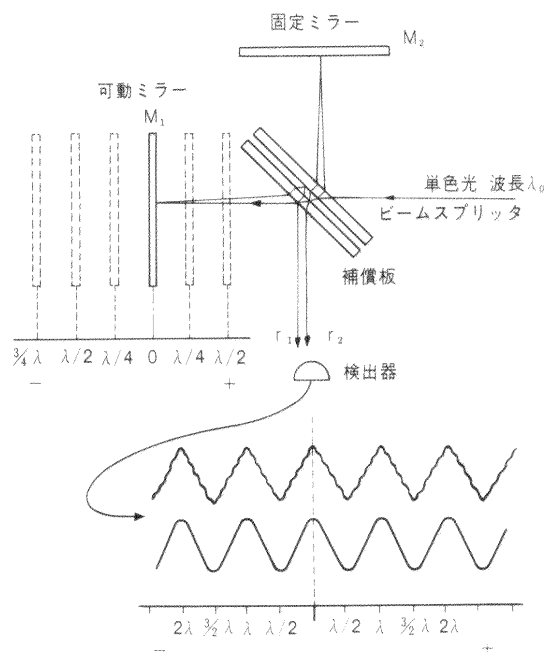


図1 Michelson干渉計

目次

■072形 日立偏光干渉フーリエ変換分光システムと その化学計測への応用(その1).....	間宮真佐人.....1
■070形 日立遠赤外干渉分光装置について	井上 克, 岩橋 勲, 西脇耕治..... 5
■063形 日立ガスクロマトグラフによる尿中ステロイド ホルモンの分析.....	加藤静允, 村中日出夫.....11
■026形 日立CHN分析計による測定例	横瀬泰三, 柴野良光.....14

説明を簡単にするために光源は理想的な単色光（波長 λ_0 ）が右側から入ってきているとすると、半透膜のビームスプリッタにより光の半分は可動ミラー M_1 方向に透過し、残りは固定ミラー M_2 方向に反射する。これら2つの光束はそれぞれ M_1 および M_2 で反射し、ビームスプリッタで再び重なり合成される。しかし、光の半分は光源方向に透過または反射してロスになる。今、ビームスプリッタと M_1 および M_2 との距離が全く等しいとすると、2つに分別された光は全く同じ位相で合成されるので、その光の振幅は最大値として検出器で測定される。 M_1 のミラーは機械的または電気的に光学的精度で光軸に対して垂直平行に移動できる可動ミラーで、それを動かすと2つの光束の位相は順次違って行き、光路差が入射光の波長 λ_0 の $\frac{1}{2}$ になったとき位相は全く逆になり、光の振幅は最小値として検出測定される。さらに、光路差を大きくして λ_0 値になれば、光の振幅は光路差なしのときと同じ大きな値になる。すなわち、入射光の強度を I_0 とすると光路差 λ を与えたときの干渉強度 $I(x)$ は式(1)で表される。

$$I(x) = (I_0/2)(1 + \cos 2\pi\nu_0 x) \quad \text{.....(1)}$$

ここに ν_0 : 入射光の波数

今、可動ミラー M_1 を一定速度で動かし光路差を拡大または縮小して行けば、 $\lambda_0/4$ ピッチの変位により、検出器の出力は最大値と最小値になる $\cos$ 関数曲線となり、入射光は式(2)により周波数変換される。

$$f = V/\lambda_0/2 = 2V\nu_0 \quad \text{.....(2)}$$

ここに f : 周波数

V : ミラーの移動速度

λ_0 : 入射光の波長

すなわち、具体的には、表1に示すように光の非常に高い周波数を一定速度で光路差を作ることにより、エレクトロニクスで取扱える可聴周波数に周波数変換するのである。

表1 周波数変換

波 長	振 動 数	光路走査速度(2V) 500 μ /sec
10 μ m	3×10^{13} Hz	50Hz
5 μ m	6×10^{13} Hz	100Hz
1 μ m	3×10^{14} Hz	500Hz

以上は理想的単色光について考えてきたが、実際にスペクトルを測定するのに必要な光は多色光である。これらの光は非常に多い単色光の集合（ $\nu_1 \sim \nu_n$ ）と考えればよく、またそれぞれの単色光は式(1)のように $\cos$ 関数曲線で示される干渉図形（Interferogram）に対応するので、多色光に対する干渉図形は非常に多くの $\cos$ 関数曲線の積分となり、図2のような図形になる。

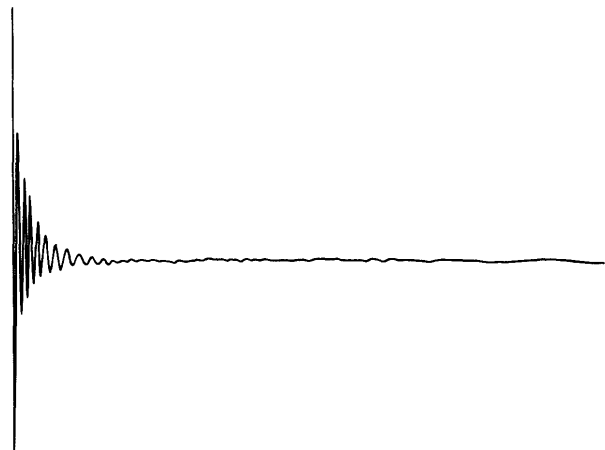


図2 多色光のインターフェログラム

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_n} I(\nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_n} I(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \text{.....(3)}$$

この $I(\nu)$ は単色振動数当りの強度である。 $I(\nu)$ の ν が $-\infty < \nu < +\infty$ で絶対積分ができるなら、Riemann-Lebesgueの定理により、光路差が無大のとき、第2項は0になる。第1項は、

$$I(\infty) = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_n} I(\nu) d\nu \quad \text{.....(4)}$$

となる。実際には x の大きなところの強度 $I(\infty)$ を求め、それを基準にして $I(x)$ を計算すれば $I(\infty)=0$ であるから、式(3)は次のようになる。

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_{\nu_1}^{\nu_n} I(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \text{.....(5)}$$

一般にスペクトルを測定するときは、各波長の強度の比だけを問題にするので、 $\frac{1}{2}$ の係数は除いて考えてもよく、また $\nu_1 \sim \nu_n$ 以外の光が入射していなければ積分範囲は $0 \sim \infty$ によっても結果は同じであるから、

$$I(x) = \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \text{.....(6)}$$

計算の便宜上、Partie Paire関数を

$$I_p(\nu) = \frac{1}{2} \{I(\nu) + I(-\nu)\} \quad \text{と定義すると、}$$

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \text{.....(7)}$$

となり、これは $\cos$ フーリエ変換の公式によって、

$$I_p(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad \text{.....(8)}$$

となる。 $I(x)$ はMichelson干渉計では M_1 を動かして光路差を変えれば測定できる値であり、干渉計に入る入射光のスペクトルはこの $I(x)$ のフーリエ変換により求めることができる。

2.2 偏光干渉計

Michelsonおよびそれを基礎にしたCat's eye, Field wideningなどの干渉計およびLamellar grating干渉計は、直接に機械的または電気的にミラーなどを駆動して光路差を作るため、波長の長い遠赤外領域ではそれほど困難を伴わずインターフェログラムを測定し、スペクトルを計算して求めることは可能である。しかし、近赤外、可視、紫外域など波長の短い領域の測定には、光学的または機械的に実用的装置を作るのは大変困難である。それでわれわれは複屈折性をもつ単結晶で構成するバビネ板を用い、ソレイユ補償板を駆動させることにより光路差を作る偏光干渉方式を採用した。この方式は、分光学の専門家が指摘されるように、光路差の作成に限界があるため、スペクトルを高分解能で得ることはむずかしい。しかし、この制限は化学計測の分野では大きな障害とはならない。なぜならば、測定対象試料の大部分は固体または液体の凝縮系であり、特に分解能を上げて測定する必要が少ないからである。その他化学計測での利害得失は後で述べる。

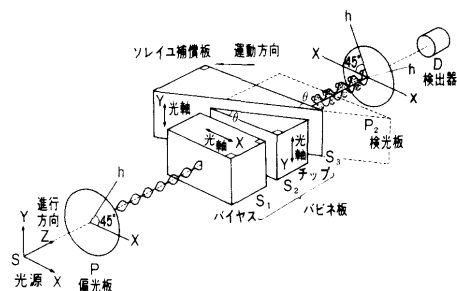


図3 偏光干渉計原理図

日立072形で採用した偏光干渉計の原理を図3に示す。光源からの光はレンズにより12mmφの平行光束に調整して偏光板P₁に入射するようになっている。説明を簡単にするため光源が単色光である場合について考える。P₁は複屈折性をもつ人工水晶で作ったバビネ板のバイヤスS₁光軸に対して45°傾斜しており、その面にだけ振動面をもった直線平板偏光波だけが通過してバビネ板のS₂に入ってくる。この入射光波はS₁の複屈折性により常光成分Oと異常光成分Eとに等しい振幅で別れ、またOとEの成分の振動面はそれぞれ直交する型に分離される。OとEの屈折率の違いは、それぞれの平板偏光波がS₁単結晶中を異なる速度で伝播することである。したがって、光軸が90°異なるS₁とチップS₂+ソレイユ補償板S₃の厚さ、すなわちD₁(バイヤス)とD₂(チップ+ソレイユ補償板)が等しいなら光路差は0であり、S₃を一定速度で駆動することによりD₂を大きくして行けば、結晶の複屈折性により定められた関係で光路差が生じて来る。図3でS₃を実線で示した位置は光路差最小の場所であり、破線の位置は最大の光路差を作る場所である。S₃を通過したOおよびEの平板偏光波はそれぞれ直交した振動面をもっているため、1つの成分に合成光干渉を生じさせるため検光用偏光板P₂に入射させる。P₂はP₁と同じ偏光板で同じ方向にセットしてあり、そこでOとEとの振幅をベクトル合成してその強度を検出器で測定する。今考えている入射光は単色光であるので、ソレイユ補償板を駆動して得られるインターフェログラムはMichelson干渉計と全く同様に純粋なcos関数曲線が得られる。

実際の測定は多色光であり、この場合はMichelson形とはやや異ったインターフェログラムが得られる。それは使用する単結晶による固有の屈折率の波長分散によるもので、測定波長域で結晶のn_oとn_eの違いがあれば、光路差の違いとしてインターフェログラムに現われ、スペクトル上では波長軸および分解能に影響する。しかし、スペクトル変換の計算の過程で波長は補正することができる。

偏光干渉で得られる光路差Xは、以上述べたように、光線の透過するS₁、S₂とS₃の厚さをd₁、d₂、d₃とし使用する結晶の正常と異常の屈折率をn_o、n_eとすれば、次の式(9)により定まる。

$$X = (n_e - n_o) \{ (d_2 + d_3) - d_1 \} \quad \text{.....(9)}$$

参考のため、水晶の屈折率データを表2に掲げた。

表2 水晶の屈折率

波長	n _o	n _e	n _o -n _e
200.06	1.64927	1.67343	0.01344
303.412	1.576955	1.58720	0.010245
404.656	1.557156	1.56671	0.009554
508.582	1.548229	1.557475	0.009246
627.82	1.542819	1.551880	0.009061
700.52	1.540488	1.549472	0.008984
832.5	1.53773	1.54661	0.00888
991.4	1.53514	1.54392	0.00878
1014.06	1.53483	1.54360	0.00877
1159.2	1.53283	1.54152	0.00869
1200.0	1.53232	1.54098	0.00866
1307.0	1.53090	1.53951	0.00861
1479.2	1.52865	1.53716	0.00851
1541.4	1.52781	1.53630	0.00849
1681.5	1.52583	1.53422	0.00839
1800.0	1.52413	1.53242	0.00829
2053.1	1.52005	1.52823	0.00818
2500.0	1.51156	1.51950	0.00794
3000.0	1.49962	1.50700	0.00738

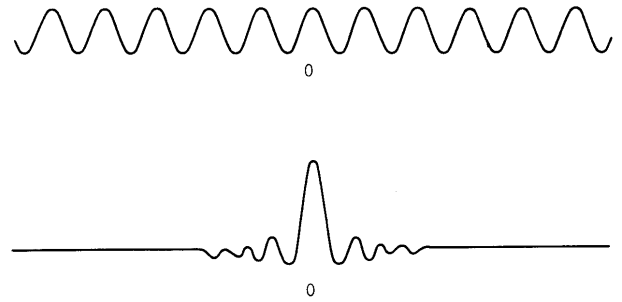


図4 理想的な単色光および多色光のインターフェログラム

2.3 光路差とスペクトルの分解能

Michelson干渉計であれ、偏光干渉であれ、得られたインターフェログラムを眺めると、人間の頭脳は電子計算機のように単純、正確で融通のきかないものではないので、感覚的にアナログ計算をして、どのようなスペクトルをもつ光のインターフェログラムであるか推定することはできる。理想的なインターフェログラムは図4のように0を中心に±対称、いい換えれば偶関数となるが、実際のインターフェログラムを厳密に見れば、光学材質、検出器などの性質から測光領域が限られること、および機械的、光学的歪(ひずみ)から対称性が崩れることもある。それはインターフェログラムのsin成分の不完全さによるものであり、正確には式(8)の代りに次の複素フーリエ変換式を用いて計算すればよい。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(\nu) e^{2\pi i x \nu} d\nu \quad \text{..... (10)}$$

$$I_p(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2\pi i x \nu} dx \quad \text{..... (11)}$$

ここの指数項にはcosとsinの2つの寄与を含んでいる。しかし、実際にはこれらの影響は少なく、また±両側は対称であることを仮定して、光路差0を原点に+側または-側のインターフェログラムを測定し、スペクトルの計算をしている。この場合、原点を正しく取らないと、図5(b)または(c)のような曲線を使うことになり、計算は式(8)ではなく、

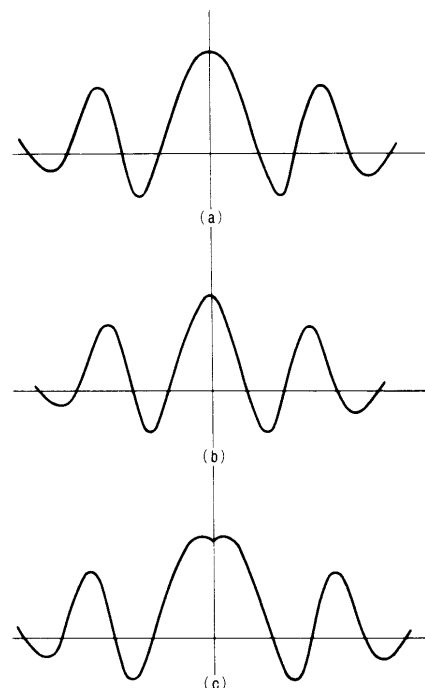


図5 原点のずれとインターフェログラムの関係

$$I'(\nu) = 2 \int_0^\infty I(x + \epsilon) \cos 2\pi\nu x dx \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。
しかし、日立072形および日立070形のようにインターフェログラムをデジタルで格納し、オシロでモニタリングできる装置では、 $I(x)$ の最大値すなわち0位干渉の値は容易に求められるので、このような誤差は生じない。今原点を正しくとり、 X の値を順次変えてフーリエ変換計算をすると、図6のように得られるスペクトルは異なる。

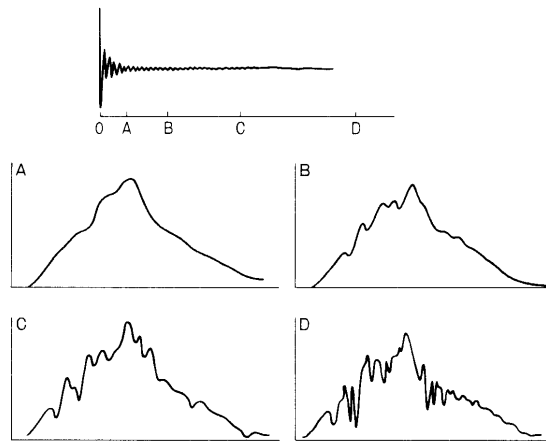


図6 光路差と分解

すなわち、光路差が小さいものはバックグラウンドの情報が得られ、 X が大きくなればなるほど、細かなスペクトルの情報を得ることができる。いい替えれば、分解能が上がるのである。フーリエ変換分光法の分解能 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ をスペクトル間の半値幅を分割できる値とすると、一般に次の式で与えられる。

$$\Delta\nu = \frac{1}{\alpha X} \quad \dots\dots\dots (13)$$

上式の α は定数で、後述の Apodization などにより異なるが、1～2の間の値であり、 X は cm 単位の光路差である。

この式でわかるように、分解能は光路差だけに係り、従来の分光光度計のようにスリット幅、すなわち分解能と装置の明るさとは無関係である。

2.3 装置関数

これまで光路差 X 間のインターフェログラムを正しいものとして扱ってきたが、本当は真のインターフェログラムは得られないのである。今仮に光路差を無限大に大きくすることのできる干渉計があったとするならば、理想的単色光は無限に連続した $\cos$ 関数曲線のインターフェログラムが測定され、それを式(8)でスペクトルに

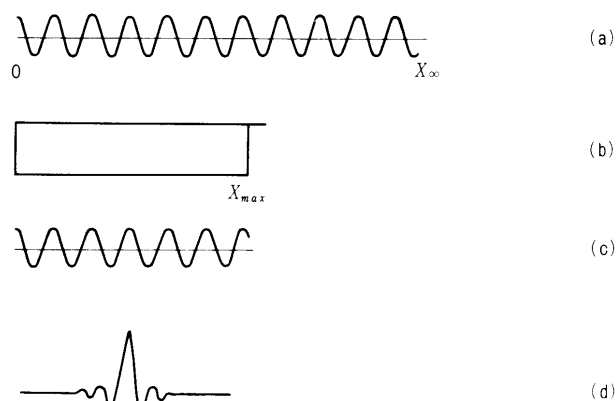


図7 Boxcar truncation の影響

変換すれば δ 関数となり、ある波数単位の所以外値をもたないスペクトルが得られる。しかし、実際にはこのように無限に大きな光路差 X_∞ を作りインターフェログラムを測定することはできず、ある有限の範囲内の X でインターフェログラムを測定し、それからスペクトルを計算して求めるのである。この関係を図に示したのが図7である。真のインターフェログラムは同図(a)のようになっているが、実際には(c)のように X_m の範囲しか測定できない。これは(a)の曲線に(b)の boxcar truncation 関数を掛けたものに相当する。すなわち、式(8)は

$$I'(\nu) = \int_0^\infty I(x) D(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。上式の $D(x)$ は、0 から X_m までは1、 X_m から X_∞ は0である。 $I(\nu)$ としたのはこうして得たフーリエ変換の値は本当の $I(\nu)$ ではないからである。フーリエ変換の定理によれば、2つの関数の積のフーリエ変換はそれぞれの関数のフーリエ変換の Convolution であるから、式(14)は $\cos$ フーリエ変換を $T_{\cos}$ で表わせば $I(\nu) = T_{\cos}[I(X)] * T_{\cos}[D(x)] \quad \dots\dots\dots (15)$

上式の $*$ は Convolution を表す記号である。

$D(x)$ のフーリエ変換を $f(\nu)$ で表わすと

$$I'(\nu) = \int_0^\infty I(\nu') \{f(\nu - \nu') + f(\nu + \nu')\} d\nu' \\ = \int_0^\infty I(\nu') f(\nu - \nu') d\nu' \quad \dots\dots\dots (16)$$

したがって、図7(b)を計算して得られる $I(\nu)$ は実は $I(\nu)$ ではなく、 $I(\nu)$ と装置関数といえる $f(\nu)$ との Convolution であり、その結果図7(d)に示すように、1本のスペクトルでなく裾を引いた曲線になり、さらに裾の所で曲線が振動して副極大いわゆるゴーストが表われる。これは、 $D(x)$ が図7(b)のようなものなら、そのフーリエ変換 $f(\nu)$ は

$$f(\nu) = 2X_\infty \frac{\sin 2\pi\nu X_\infty}{2\pi\nu X_\infty} \quad \dots\dots\dots (17)$$

となる。理想的単色光でその振動数が ν_0 である場合は、

$$(8) \text{式から } I(\nu) = \delta(\nu - \nu_0) \text{ とおけば,} \\ I(\nu) = f(\nu - \nu_0) + f(\nu + \nu_0) \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる。

このようなゴーストが生じるのを避けるには、Apodization という操作を行う。すなわち、 $D(x)$ の代りに Apodization 関数 $A(x)$ を用いればよい。Apodization 関数は多くの値がとられているが、よく用いられるのは、

$$A_1(x) = 1 - (x/X_m), \quad 0 < x < X_m; \quad A_1 = 0, \quad x > X_m \\ \text{および} \quad A_2 = [1 - (x/X_m)^2]^2 \quad 0 < x < X_m$$

X_m は干渉形で得られる最大光路差である。

などの三角型関数で、図8のようにインターフェログラムに Weighting しフーリエ変換すれば、スペクトルバンドの裾の振動すなわちゴーストは押えられるが、スペク

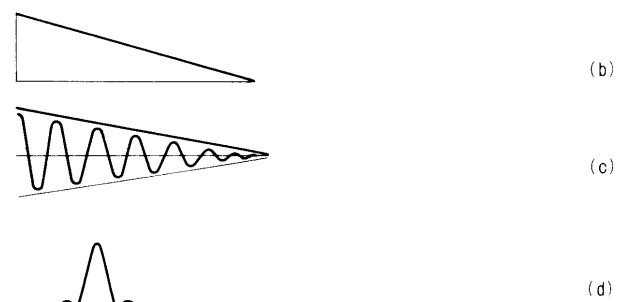


図8 Apodization の効果

トルバンドの幅は約2倍に広がり、分解能は Apodization をしない場合より減少する。

2.4 デジタル計算

インターフェログラムのフーリエ変換はアナログ計算または周波数分析器による方法もあるが、精度がよく高分解能でスペクトルを得るには、電子計算機でデジタル計算をしないてはならない。現実にインターフェログラムを測定する場合どのような光源でも、またいかなる干渉計でも、光源の分光分布は限られており、また干渉計の光学材質の透過効果や検出器の応答範囲には限界がある。このように光源または測定装置により測定すべき光の振動数 ν に限界があるときは、標本定理により、インターフェログラムのすべてのデータを用いなくても、一定間隔のデータを得ればスペクトル分布を計算により求めることができる。われわれの使っている072形 偏光干渉分光測定システムでは、データサンプリングおよび処理装置に日立 A-1600A 信号平均化装置を使用しているので、最大2秒間に1,600点のデータを等時間間隔ごとにインターフェログラムデータを採取することができる。このように不連続データを用いて計算するのであるから

$$I'(\nu) = \int_0^{\infty} I(x) A(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (19)$$

このフーリエ積分は隣合った2点間の距離を h とすれば $x = mh$ (h は整数でサンプリング数 $N-1$ の値)の点における和で置きかえられる。

$$I'(\nu) = h(I_0 A_0 + 2I_1 h A_1 \cos 2\pi\nu h + \dots + 2I_m h A_m \cos 2\pi\nu m h) \quad (20)$$

上式の I 、 $\dots I_m h$ と $A_0, \dots A_m h$ はそれぞれ $x=0, \dots x=mh$ におけるインターフェログラムの強度と、

Apodization の値である。式(20)を再び積分の形に戻すと

$$I'(\nu) = h \int_0^{\infty} I(x) A(x) R h(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (21)$$

ここに、 $R h(x)$ は δ 関数が h の間隔で並んでいる関数である。式(15)の扱いと同様に $A(x) \times R h(x)$ のフーリエ変換を $F(\nu)$ とすると式(21)は

$$I'(\nu) = \int_0^{\infty} I(\nu') \{F(\nu - \nu') + F(\nu + \nu')\} d\nu' \\ = \int_0^{\infty} I(\nu') F(\nu - \nu') d\nu' \quad (22)$$

となる。すなわち、連続データを基に計算する式(19)とは $f(\nu)$ と $F(\nu)$ との違いだけである。しかし、この基はある場合には相当異なることがあるので注意を要する。 $F(\nu)$ を得るには、 $f(\nu)$ を使って $A(x)$ と $R h(x)$ とのフーリエ変換の Convolution をとればよい。 $A(x)$ が Δ の $A_1(x)$ なら $L(\sin \pi\nu L / \pi\nu L)^2$ であり、 $A_2(x)$ なら $(2\pi L \nu)^{-5/2} J_{5/2}(2\pi L \nu)$ と与えられ(J はベッセル関数)、Apodization をしなければ式(17)の値となる。

ここで問題にするのは h の間隔をどの程度とれば式(19)と同じ結果が得られるのかである。

もちろんデータ採取量を多くし、 h 間隔をできるだけ小さくするに越したことはないが、データ数が多くなればなるほど計算に時間がかかる。標本定理によれば、1周期のデータで最低3データを採取すれば計算できる。072形 偏光干渉分光システムでは、最大光路差は約130 μ 最小測定波長は0.7 μ なので、この最小必要データ数は558個となる。同様にしてスペクトルを画くのに必要な最小数は3,000 $\sim$ 16,000 cm^{-1} を計算するとして分解能70 cm^{-1} とすれば514個となる。しかし、実際にはある程度余裕を見る必要があり、われわれは採取データ800、計算データ800を常用している。

070形 日立遠赤外干渉分光装置について

井上 克* 岩橋 勲* 西脇 耕治*

1. 緒 言

干渉分光法の歴史はかなり古く、前世紀末の Michelson にさかのぼるが、その実用化は電子計算機の発展に伴って、フーリエ変換計算における大量データ処理が可能となったここ数年のことである。

干渉分光装置は、従来からの分散形分光装置と比べてエネルギー利用率がきわめて高く、光エネルギーの微弱な遠赤外域において、短時間高分解測定などの真価を発揮する。一方、スペクトル図形を得るためにはフーリエ変換が必要で、直接変換(DFT)で数十分以上の計算時間を要した。最近新しい計算法による高速変換(FFT)が採用されて、計算時間も10秒のオーダーとなったが、off-line 計算のためのデータ送受、順番待ちなどの無駄時間が数時間 $\sim$ 2、3日と大部分を占めていた。

070形 干渉分光装置は、Michelson 形干渉計を用いて、波数400 $\sim$ 10 cm^{-1} (波長25 $\sim$ 1,000 μ)の遠赤外域をビームスプリッタの4種の膜厚に対応する4レンジでおおって



070形 日立遠赤外干渉分光装置

る。また、専用のリアルタイムフーリエ変換装置を標準構成としており、Michelson 形干渉計の走査と同時にフーリエ変換計算を行うので、スペクトルを常時モニタする

*日立製作所 郡河工場

とともに、走査終了後直ちにペンレコーダへ出力し記録することができる。スペクトル図形がコアメモリに記憶されているため、スペクトルの拡大縮小、微分積分、平滑化などのデータ処理を簡単に行うことができる。なお、070形では高波数域における高分解測定、あるいはバックグラウンドを消去する2光束計算を行う場合は、off-lineで汎用電子計算機に接続することもできる。

2. 干渉分光法

分散形分光法では、入射スリットと分散系を用いて、各波数に対応する光成分を空間的に分離し、これを出射スリットで単色光として取出す。ところが、干渉分光法ではスリットおよび分散系の代りに干渉計を用いて、その出力である干渉図形をフーリエ変換し、スペクトル図形を得ている。干渉分光においては、スペクトルの分解は干渉図形の最大光路差だけに依存するので、分散形のように高分解測定時にスリット幅を狭くして、光を無駄に捨て去る必要はない。このため分散形では到達し得ないような高分解測定が可能となる。また、スペクトルの分離はフーリエ変換というデータ処理で行っているため、干渉図形信号はすべての波数成分を含んでおり、いわゆる同時測光であるので高いS/N比が得られる。したがって短時間測定が可能となる。表1に分散形と干渉分光の特長比較を示す。

表1 分散形と比較した干渉分光法の特長

機能	干渉分光 (070形)	分散形 (FIS-21)
測定時間(全域)	40分	>16時間
最高分解	0.13cm ⁻¹ (50cm ⁻¹ にて)	<1cm ⁻¹
波数範囲	400~100cm ⁻¹ (4レンジ)	500~100cm ⁻¹ (11レンジ)
光入力(Throughput)	円孔アパーチャ(大)	エネルギー制限スリット
偏光効果	ほとんどなし	回折格子による影響大
データ処理	微分(1.2~n次), 差スペクトル, 平滑化	なし
電算機接続	off-line出力装置(OPTION)	なし

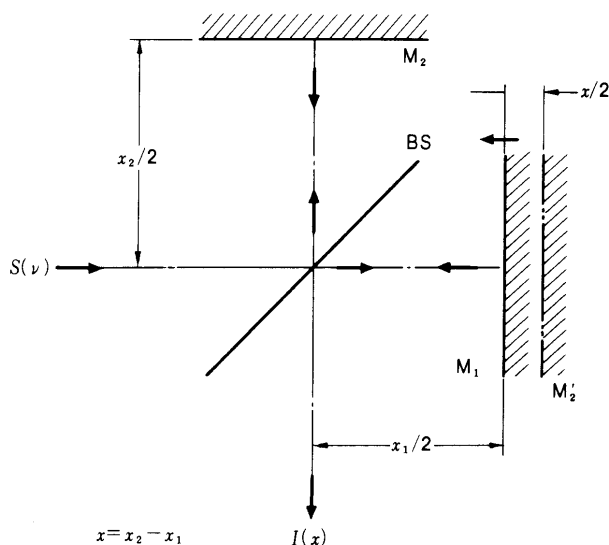


図1 Michelson 干渉計

図1にMichelson形干渉計の原理図を示すが、干渉計に波数νの関数で表わしたスペクトル強度S(ν)の光が入射する場合を考える。2枚の平面鏡M₁、M₂のビームスプリッタBSに対する距離の差をx/2とすれば、BSを透過してM₁に向いM₁で反射しBS面で反射する光と、BS面で反射してM₂に向いM₂で反射しBSを透過する光の2光束間に光路差xを生ずる。一方の平面鏡を直線的に移動して光路差xを変化させると、干渉図形I(x)が得られる

ことになる。すなわち

$$I(x) = \int_0^{\nu_M} S(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu \\ = \int_0^{\nu_M} S(\nu) d\nu + \int_0^{\nu_M} S(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \dots\dots (1)$$

ここで第1項は光路差xに無関係な直流成分で、干渉計に入射する光エネルギーを表わしている。第2項は光路差xによって変化する信号成分で、これを改めて干渉図形f(x)と呼ぶことにする。

$$f(x) = \int_0^{\nu_M} S(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \dots\dots (2)$$

式(2)は積分上限がスペクトルの最大波数ν_Mとなっているが、波数がν>ν_M、ν≤0でS(ν)は0であるから、これはS(ν)のフーリエ変換(余弦変換)である。

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\nu) \cos 2\pi\nu x d\nu \quad \dots\dots (3)$$

したがって、これをフーリエ逆変換すれば、所要のスペクトルS(ν)が求められる。余弦変換の逆変換は再び余弦変換となるから次式を得る。

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad \dots\dots (4)$$

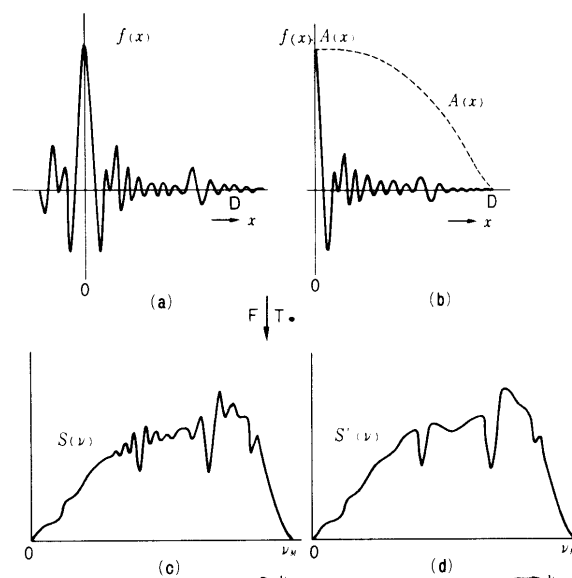


図2 干渉図形とスペクトル図形との関係 アポダイゼーションの効果

この様子を示したのが図2である。ところが、積分範囲±∞を行うことは不可能であるので、一定の減少関数A(x)を干渉図形f(x)に乗じてからこれを有限フーリエ変換することが行われる(図2b)。この操作をアポダイゼーション³⁾と呼んでいるが、これを行わないで変換も有限で打切ると、スペクトルに疑似信号が現われることがある(図2c)。

$$S'(\nu) = \int_0^D f(x) A(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad \dots\dots (5)$$

ここで、Dは干渉図形における最大光路差であり、アポダイゼーション関数はA(0)=1、x≥DにおいてA(x)=0を満足している。

3. 装 置

070形 日立遠赤外干渉分光装置は、干渉計本体と専用リアルタイムフーリエ変換装置から成っており、干渉計本体は光学系と電気系とに大別される。図3に070形の機能系統図を示す。

3.1 光 学 系

図4に光学系を示すが、干渉光束96mmφ、最大光路差80

mm, 試料光束12mmφである。波数範囲は、400~10cm⁻¹で、ビームスプリッタの4種の膜厚(ダイヤフォイル膜使用)に対応する4レンジでカバーしている。チョップCHは12.4Hzで干渉計に向う主光束を断続するとともに、チョップ面で一部分を反射して直接検知器に向う補償光束を作っており、干渉光および非干渉光を交互に検知させて、干渉図形における直流成分の大部分を光学的に取除いている。このため、検知器に不要な過大入力が生じにくくなり非飽和領域が拡大する。さらに、光源強度や検知器、増幅器などの感度変化に対して、一次の補償を行うことができる。表2に070形のレンジ波数域対照表を示す。

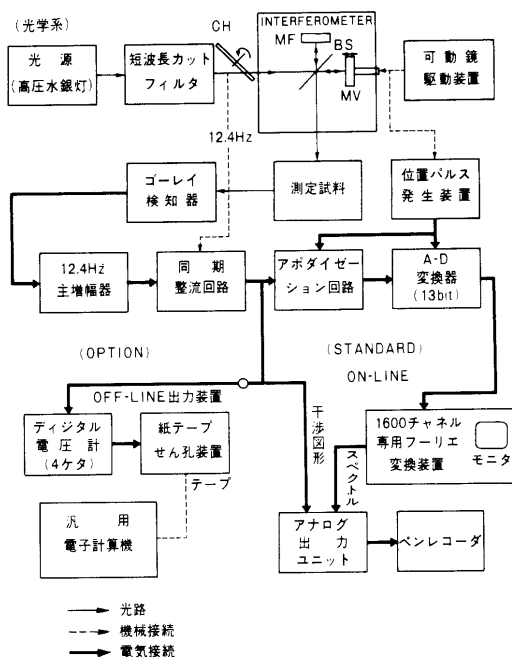


図3 070形 日立遠赤外干渉分光装置の機能系統図

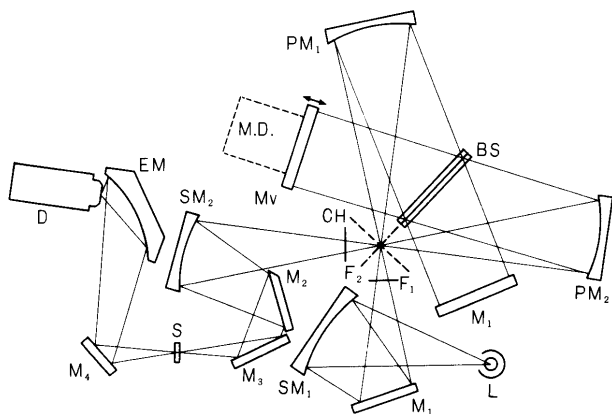


図4 070形 日立遠赤外干渉分光装置の光学系統図

表2 070形 日立遠赤外干渉分光装置のレンジ構成

レンジ	サンプリング 間隔Δx	ビーム スプリッタ*	波数範囲 (cm ⁻¹)	分解** (N=1,000において)
1	80μ	50μ	50~10	0.13cm ⁻¹
2	40μ	25μ	100~20	0.25cm ⁻¹
3	20μ	12μ	200~40	0.5 cm ⁻¹
4	10μ	6μ	400~80	1.0 cm ⁻¹

* 半透膜に用いるダイヤフォイル膜の膜厚で表わす。

** データ点数Nは、1,000を標準とするが、Nの値は必要分解に応じて、100~1,400の間で選択できる。

3.2 電気系

電気系は干渉計を走査させる駆動装置などの制御部と、干渉図形信号を取出す信号処理部とから成っている。制御部では、光路走査速度を毎分1/2mmから4mmまでの4段

に切換え、専用フーリエ変換装置により走査の開始停止を操作できる機構を備えている。信号処理部は主増幅器、同期整流回路、零光路差より一定光路差ごとにパルス信号を出す位置信号発生装置、位置パルスによってトリガされるアボダイゼーション回路およびA-D変換器とから成っている。図5は位置パルス、干渉図形信号の時間的表示図である。

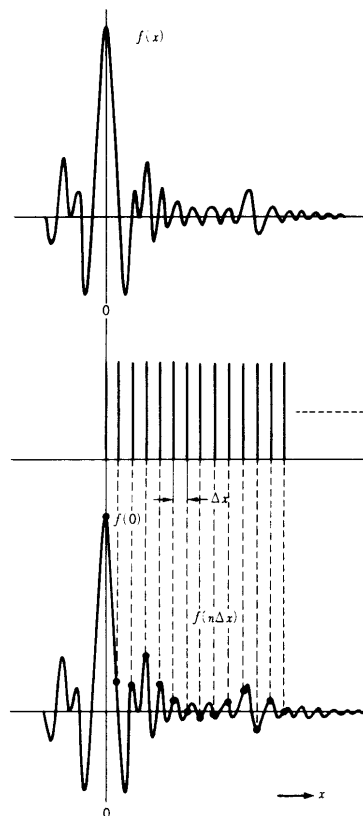


図5 位置パルスと干渉図形のサンプリング

3.3 リアルタイムフーリエ変換装置²⁾³⁾

070形専用のフーリエ変換装置として開発されたもので1600チャンネル分析装置と、フーリエユニットとから構成されている。式(5)の積分はデジタル演算では、式(7)のように総和の形で行われる。

$$\left. \begin{aligned} S'(\nu) &= G(\nu) \Delta x = G(m \Delta \nu) \Delta x \\ f(x) A(x) &= f(n \Delta x) A(n \Delta x) = f_a(n \Delta x) \end{aligned} \right\} \dots \dots (6)$$

$$\Delta \nu \cdot \Delta x = \frac{1}{K}$$

$$G(m \Delta \nu) = \frac{1}{2} f(0) + \sum_{n=1}^{N=D/\Delta x} f_a(n \Delta x) \cdot \cos \frac{2\pi n \cdot m}{K} \quad (7)$$

for $m=0, 1, \dots, 1599$

ここで D : 最大光路差

1600チャンネルでは1語16bit, 1,600語のコアメモリを有しており、スペクトル図形の記憶を受持ち、フーリエユニットでは三角関数発生回路、乗算回路などを有しており、式(7)の総和記号内の演算を受持っている。図6に装置の機能系統を示す。

リアルタイム方式では式(7)の総和(n走査)を各スペクトル点($m: 0 \sim 1599$)について順次に行うのではなく、干渉図形の1点のデータが得られると、1600個のスペクトル点についてのフーリエ成分を並列的に計算($m走査$)し、それまでに計算されたスペクトル図形(途中経過)にそれぞれ加え合わされ、新しい(光路差が Δx だけ進んだ)

スペクトル図形が記憶される。図7は本装置CRT表示の時間的変化の一例を示す。

専用リアルタイムフーリエ変換装置の変換時間は、入力データ(干渉図形)1点当り、0.2秒/1600chであるので、干渉計の走査終了とはほぼ同時にフーリエ計算が終り、最終スペクトルが得られる。遠赤外域での測定では干渉計走査に数分以上の時間を必要とするので、特にフーリエ計算のための時間を考慮する必要はなく、そのうえ、常時スペクトル図形(途中経過)を監視できるので、試料条件の設定変更などが迅速容易にできるという大きな利点をもっている。(図7参照)。

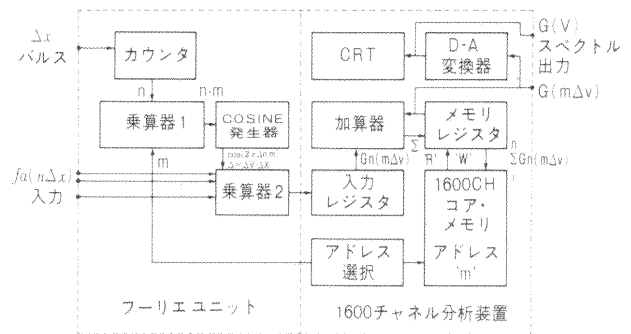


図6 専用リアルタイムフーリエ変換装置 機能系統図

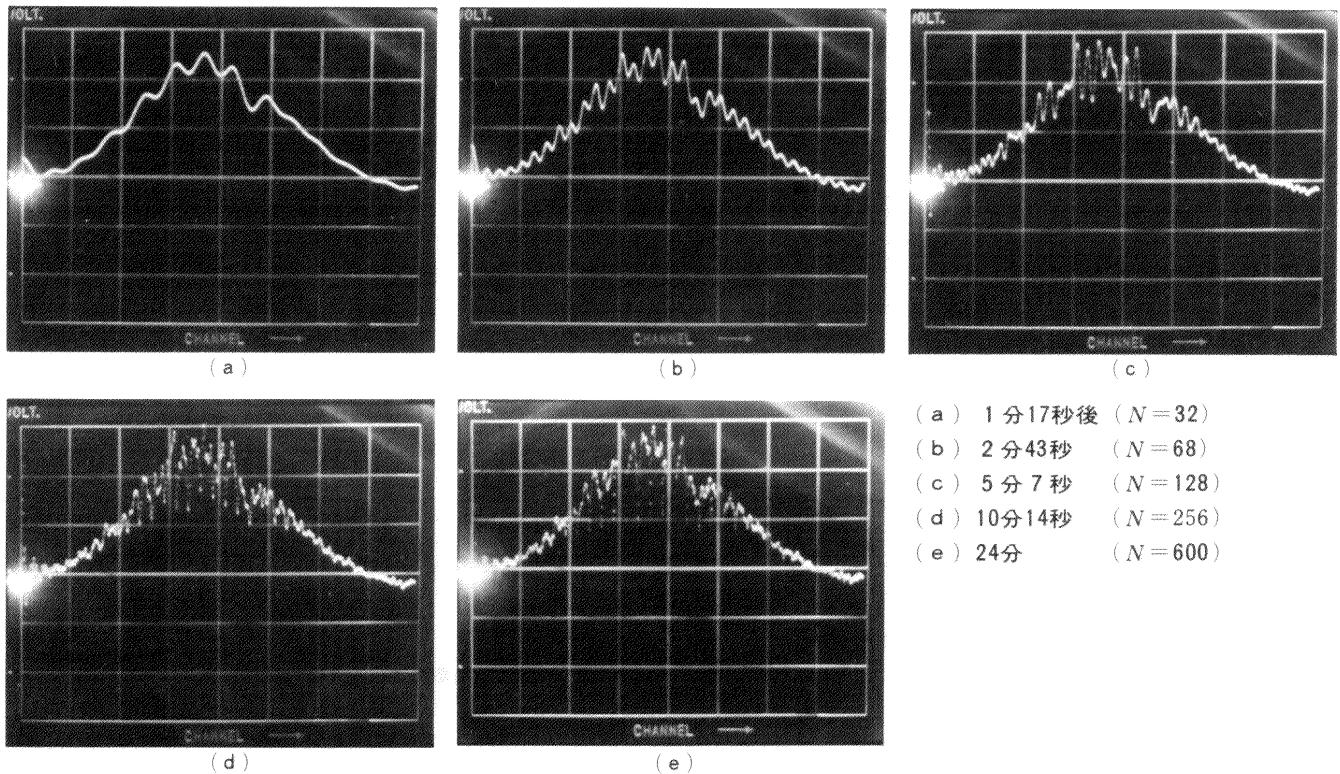


図7 COガス吸収スペクトルのCRT表示の遷移(レンジ2, ビームスプリッタ25 μ 使用)

4. 測定例

070形日立遠赤外干渉分光装置の性能データとして高分解測定と短時間測定の例を、また、応用データとして一次および二次微分スペクトル測定と差スペクトル(バックグラウンドを除去する一方法)を求めた例を示す。

4.1 性能データ

表2を参照すれば、低波数域(レンジ1および2)で高分解が得られることがわかる。これはサンプリング間隔 Δx が低レンジほど大きくなり、同じデータ点数 N の測定を行えば、最大光路差 $D=N\Delta x$ は大となり、分解が D に反比例するためである。

図8は、レンジ1, ビームスプリッタ50 μ で、水蒸気回転吸収スペクトルを測定したものである。最大光路差80mm, 走査時間80minで、(A)部doublet(0.24 cm^{-1} 間隔)が完全と分離しており、分解は0.13 cm^{-1} である。

図9は、レンジ2, ビームスプリッタ25 μ での水蒸気の吸収スペクトルで、最大光路差56mm, 走査時間56minである。(A)部中央doublet(0.24 cm^{-1})がショルダとなっているので、分解は0.2 cm^{-1} 程度である。

図10はレンジ3, ビームスプリッタ12 μ での水蒸気の吸収スペクトルで、最大光路差20mm, 走査時間40minであ

る。(B)部triplet(0.72 cm^{-1})が完全に分離しているので分解は0.5 cm^{-1} 以下である。なお、図10は波数軸を2倍に拡大している。図11, 12は固体試料短時間測定の例で、ともに最大光路差4mm, 走査時間8minである。図11はレンジ3で水晶の吸収を、図12はレンジ4でテフロン(PTFE)の吸収を測定したものである。

4.2 応用データ

図13, 14は気体試料の吸収スペクトル(A)の、一次(B)および二次微分(C)をとった例である。図13はレンジ2におけるCOガスの回転吸収スペクトルの例である。図14は図9と同じ水蒸気スペクトルで、(1)(2)のショルダのある吸収線(1本)は二次微分スペクトルで、それぞれdoubletに分離していることがわかる。また、(3)(4)(5)のショルダにある吸収線が二次微分スペクトルでは明りょうに分離する。

図15は、バックグラウンドを除く一方法として、差スペクトルをとった例で、1600チャンネルを2分割し、800チャンネルずつに、バックグラウンドスペクトル(A)とサンプル(水蒸気)スペクトル(B)とを記憶させ、その差(D)を得る。図形(C)は4倍に拡大した二次微分スペクトルである。

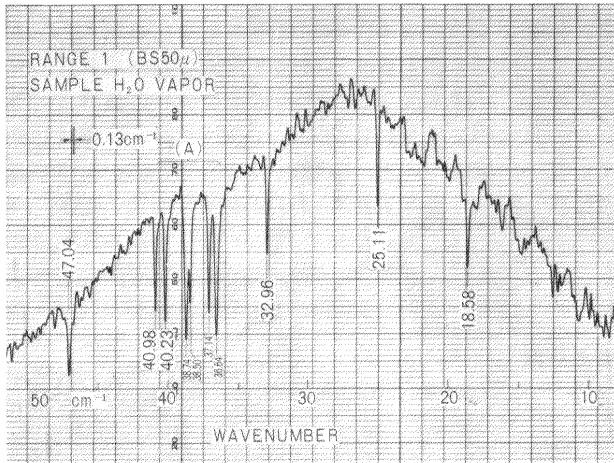


図8 水蒸気の高分解スペクトル 1

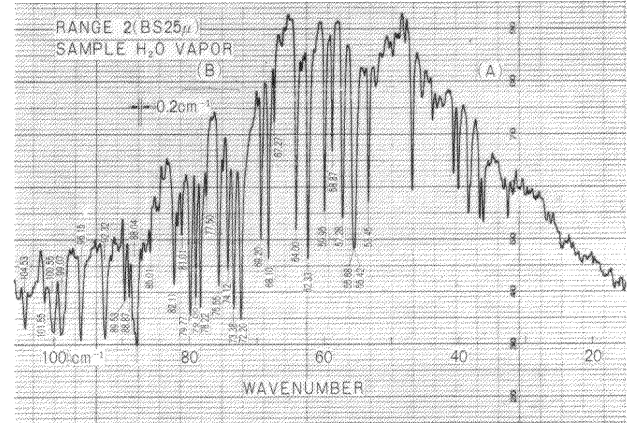
測定条件：レンジ1，分解 0.13cm^{-1} 

図9 水蒸気の高分解スペクトル 2

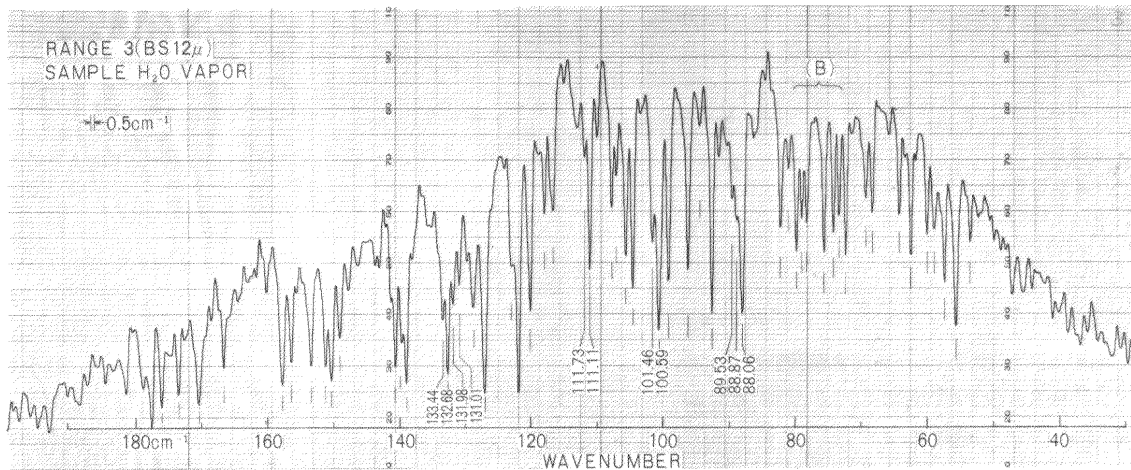
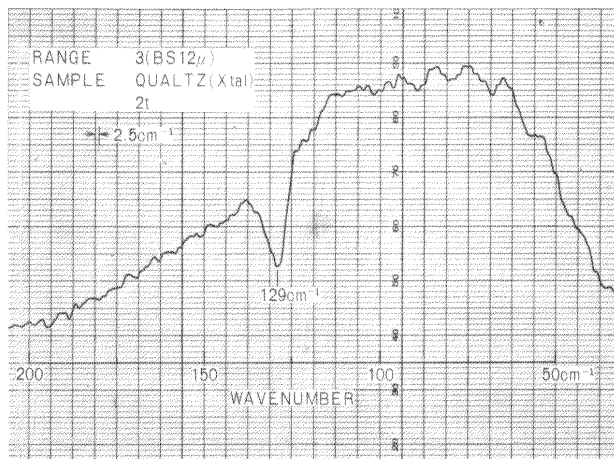
測定条件：レンジ2，分解 0.2cm^{-1} 図10 水蒸気の吸収スペクトル(波数軸拡大)測定条件：レンジ3，分解 0.5cm^{-1} 

図11 水晶の短時間測定スペクトル

測定条件：レンジ3，測定時間8分

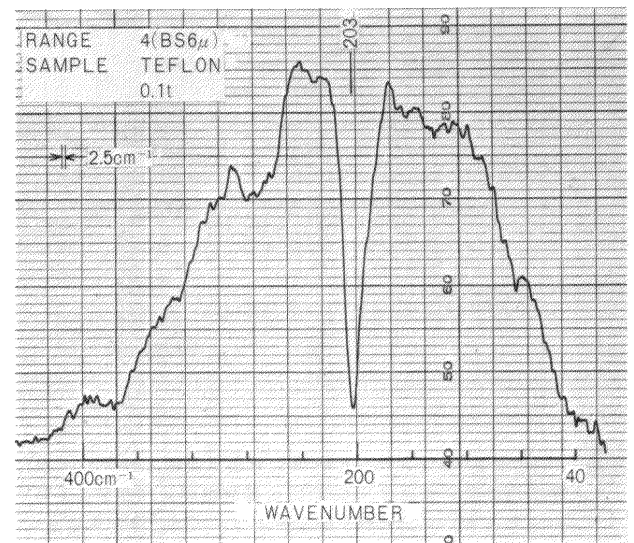


図12 テフロン短時間測定スペクトル

測定条件：レンジ4，測定時間8分

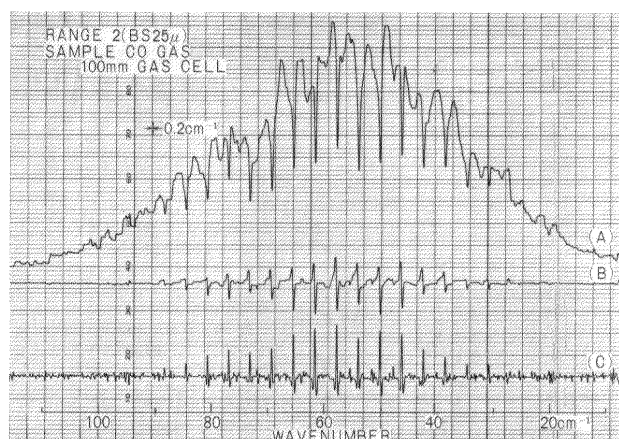


図13 COガスの吸収スペクトル(A), その一次微分スペクトル(B) および二次微分スペクトル(C)

測定条件: レンジ2, 分解 0.2cm^{-1}

微分条件: 波数間隔($\Delta\nu$) $5/64\text{cm}^{-1}$, 2次微分2倍拡大

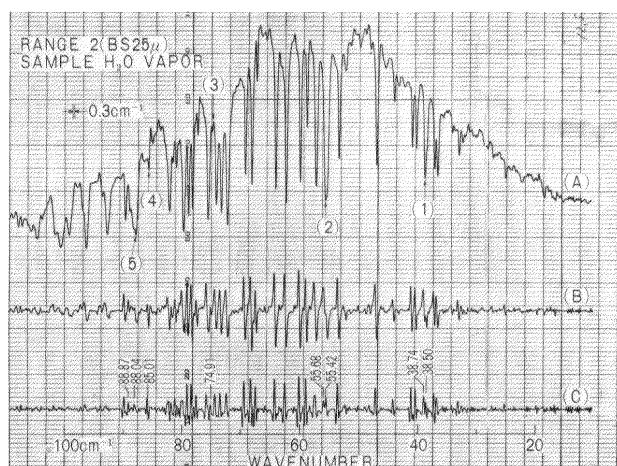


図14 水蒸気の吸収スペクトル(A), その一次微分スペクトル(B) および二次微分スペクトル(C)

測定条件: レンジ2, 分解 0.3cm^{-1}

微分条件: 波数間隔($\Delta\nu$) $5/64\text{cm}^{-1}$

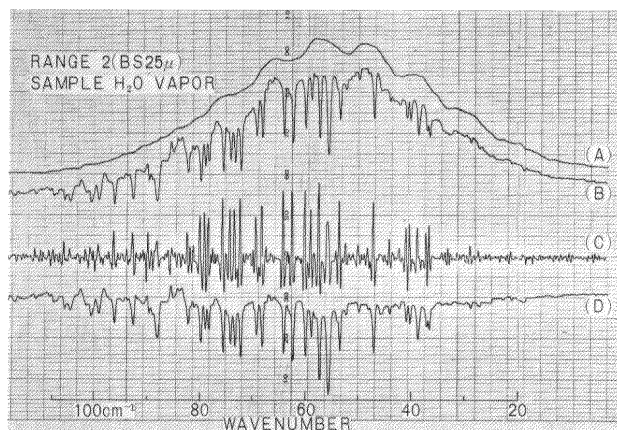


図15 バックグラウンドスペクトル(A), 水蒸気吸収スペクトル(B), その二次微分スペクトル(C), 水蒸気吸収スペクトルよりバックグラウンドスペクトルをデジタル的に減じた差スペクトル(D)

測定条件: レンジ2, 分解 0.5cm^{-1} , チャネル数800

微分条件: 波数間隔($\Delta\nu$) $5/32\text{cm}^{-1}$, 4倍拡大

5. 結 言

070形日立遠赤外干渉分光装置は、従来の遠赤外分散形分光光度計に比べて高分解であり、光エネルギーの微弱な低波数域での測定時間が短縮できる。そのうえ、070形では従来の干渉分光装置の欠点とされていたフーリエ変換のためのデータ処理がリアルタイム方式であるため、フーリエ変換がすべて終了した後に、測定条件などの適否が判明するのではなく、測定途中で直ちにわかる。したがって、試料準備に要する時間も大幅に減少する。

そのうえ、従来の干渉分光装置になかった微分スペクトル、差スペクトルが容易に取れるので、本装置の特長として、分解能の向上、波数読取り精度の向上、吸収量の読取りやすさの向上があげられる。

以上のごとく、干渉分光の利点を活用できる分野は広いと考えられるが、固体の物性研究、分子構造などの決定、および定性分析全般にわたって応用できる。

参考文献

- 1) P. JACQUINOT : J. Opt. Soc. Amer. **44**, 761 (1954)
- 2) H. YOSHINAGA : et al : Appl. Opt. **5**, 1159 (1966)
- 3) H. YOSHINAGA : IOC東京, (Sep. 1964)
J.J.A.P. **4**, Suppl. I 420 (1965)
- 4) 井上, 岩橋 : 第6回応用スペクトロメトリー
東京(1970, 11月)要旨集2B12

063形 日立ガスクロマトグラフによる 尿中ステロイドホルモンの分析

加藤静允* 村中日出夫**

臨床医学の諸検査の中で、尿中および血中副腎皮質ホルモンの測定はその重要なものの1つである。副腎皮質の機能は、特別な内分泌疾患のみに止まらず、多くの疾患と密接な関係をもっている。また、治療にステロイド剤を使用する疾患については、その患者の副腎皮質機能検査を行い、十分な注意のもとにステロイド剤を使用しなければならない。

現在広く臨床的に用いられているステロイドホルモンの測定法は、呈色反応または蛍光反応による17-OHCS, 17-KS, 17KGS, 11-OHCSの測定である。

近年、Horning, 池川ら等により検討された昇温ガスクロマトグラフを用いて行う尿中ステロイドホルモンの分析は、われわれ臨床医家にも十分行うことができ、種々の目的に応じて利用できるものである。

今回、われわれは、063形日立ガスクロマトグラフを用いて尿中ステロイドホルモンの分析を行ったので、ここに報告する。

1. 試料

今回の試料は、健康成人および幼児、副腎性器症候群の新生児、気管支喘息児のACTHテスト、成人のメトピロンテストなど約30検体である。

2. 抽出方法

- (1) 24時間蓄尿をよく混じ、尿量を測定したのちその中の100mlをとる。
- (2) $\frac{1}{2}$ 容量の1Mリン酸緩衝液 (pH 6.5)
クロロホルム 数滴
 β -glucuronidase 5,000単位 (Sigma)
水溶性結晶ペニシリン 100,000単位
以上を加えて、37°C, 48時間
- (3) 目的によりSolvolysis (硫酸抱合を解く) を必要とするときは、(2)の後にこの操作を加える。

50%硫酸 7ml	}	を加え、よく振って 37°C, 48時間
20%NaCl 2ml		
20%ホルマリン 2ml		
醋酸エチル 100ml		
- (4) 醋酸エチル 100mlにて2回抽出。
- (5) 洗じよう
 1. Solvolysisをしたときは
8%NaOH 20mlで3回
飽和食塩水 20mlで3回
分液ロートをを用いてよく洗じようする。
 2. Solvolysisをしないときは醋酸エチル 60mlにて2回抽出し、0.1N NaOH 25mlで3回
飽和食塩水 25mlで1回
芒硝 適量にて脱水



063形 日立ガスクロマトグラフ

- (6) 溶媒留去 ナス形フラスコ中40°C以下で吸引して蒸発乾固 (ロータリエバポレータを使用)。
- (7) エタノール 4ml, 3ml, 3mlの3回、計10mlに溶かし出し保存 (4°C 暗所)。一部をPoter-Silber反応、Zimmerman反応のために使用。
- (8) 保存試料5mlまたは8mlをとり、内部標準としてCholesterol butyrateエタノール溶液 (100 γ /ml) を1ml加え、よく混和し、これを十分に吸引減圧のもとに乾固する (50mlナス形、アスピレータ使用。途中括栓付きのL形管を用いないとゴム管の細かいごみが混入するから注意)。
- (9) 乾渣をピリジン 1mlによく溶かし、Methoxylamine塩酸塩10mgを加えて、60°C, 3時間 (または1夜) 放置。
- (10) N₂ガス流気中でピリジン留去する (ドラフト中またはよく換気された部屋で、ナス形フラスコより出るガスをアスピレータで吸取る)。40-50°Cに温めながら行くと早く留去される。
- (11) 乾渣を醋酸エチル30mlに溶かし、これを[10%NaCl + 5%Na₂CO₃]液 5mlで3回洗じようする (ナス形フラスコにこびり付くヤニ状のものは、上記の洗じよう液を入れればよく溶ける。筆者らは、第1回洗じよう液はナス形フラスコの中に洗じよう液を入れてよく混和してから、下端にヘソの出た特別な50ml遠沈管 (またはナス形フラスコ) に移し、下層に分かれる洗じよう液を細いピペットで吸引して捨てている。このようにすると境界面がはっきりする)。
- (12) 無水炭酸ソーダ (芒硝) にて脱水、これを再びよく洗じよう乾燥した50mlナス形フラスコに移して十分に減圧乾固する。
- (13) B.S.A [=N.O-Bis(trimethylsilyl)acetamide] を0.2ml加えて密栓し (特に湿気には十分注意する必要がある)、よく混和する。
- (14) 正確に20分後にガスクロマトグラフに注入する。注入量はできるだけ1.0 μ lまたは2.0 μ lにしている。
B.S.Aを加え、ガスクロマトグラフに注入するまでの時間は一定にしたほうがよい。

3. ガスクロマトグラフの条件

Model: 063形日立ガスクロマトグラフ # Recorder # QPD74形
Column: 長さ 300mm 経 3mm ガラスカラム 試料直接注入

* 日本専売公社京都病院 小児科 兼 京都大学 小児科講師 (非常勤)
** 日本専売公社京都病院 内科 兼 京都大学 第2内科講師 (非常勤)

ガス漏れの有無を調べるには、 N_2 ガスを流してReference側と同じように昇圧してくれば、まずガス漏れはないものと考えてよい。

4. 結 果

臨床医学的には図4の先天性副腎過形成の新生児の尿中ステロイドホルモンのパターンは診断に非常に有用である。一目で21-OH化酵素欠損のあることがわかる。Pr-

例えば、喘息児のACTH（図7～図9）の各ステロイドホルモンおよびその代謝産物を計算すると表1のようになる。しかし、これらの定量については、その前処理、条件について、なお多くの検討を要する点があるものと思われる。

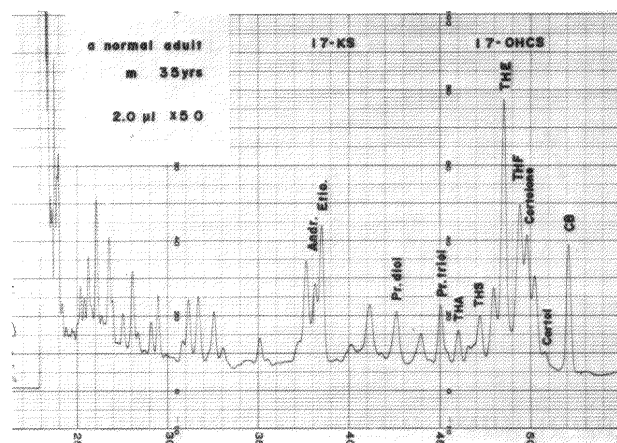


圖 1 健康成人男子 35 歲

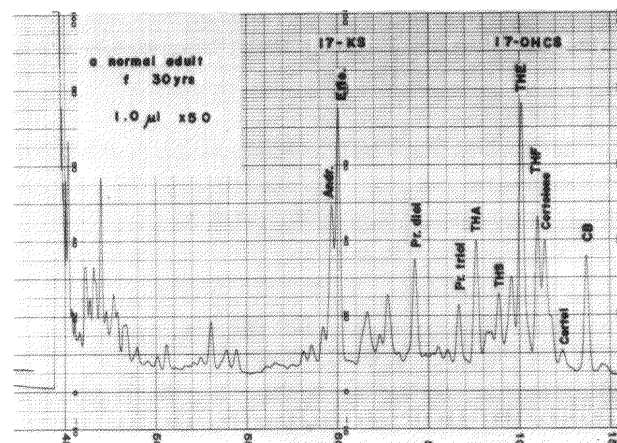


圖2 健康成人女子 30歲

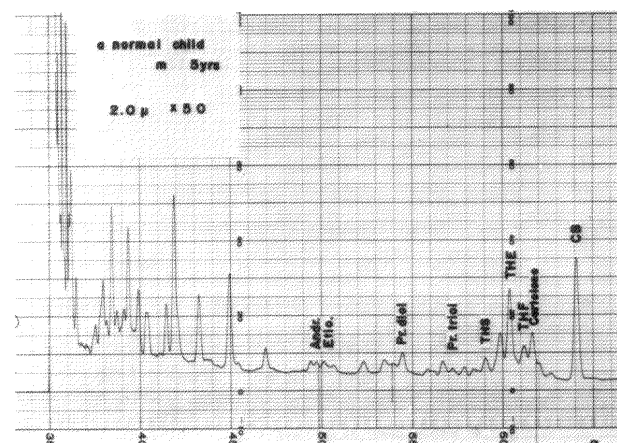


圖3 健康幼兒男子 5歲

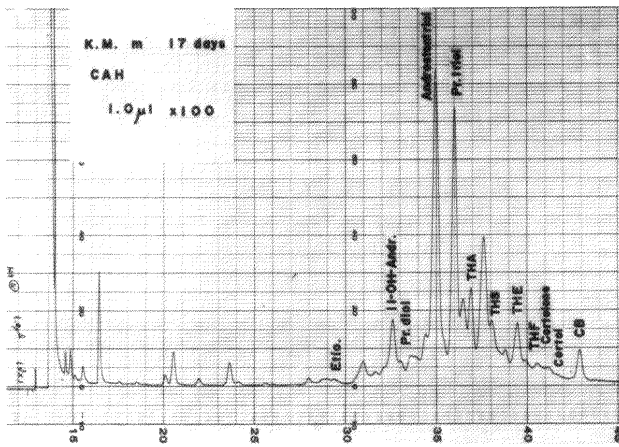


図4 副腎性器症候群の生後15日の患児

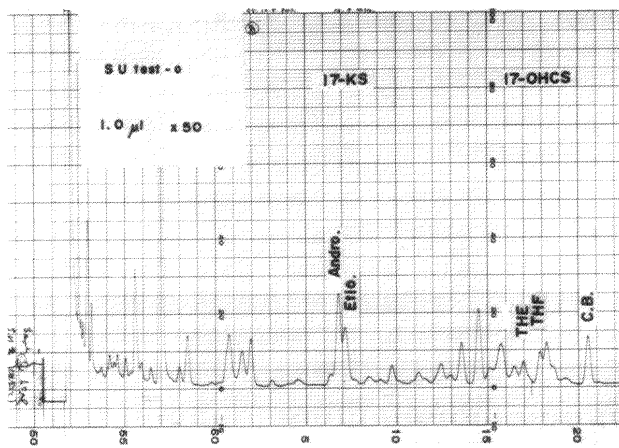


図5 成人のメトピロテスト#(前)

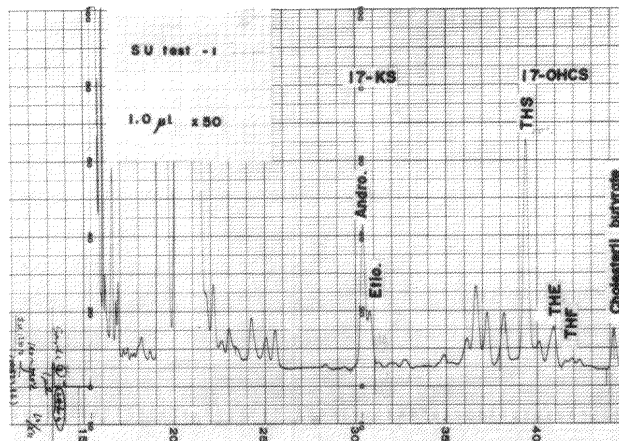


図6 成人のメトピロテスト#(後)

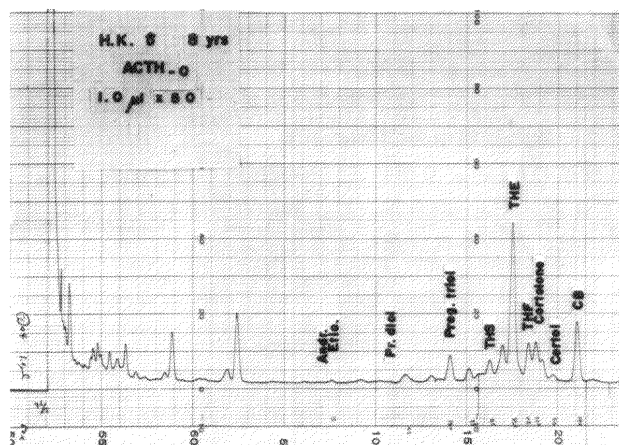


図7 気管支喘息患児のACTH注前日

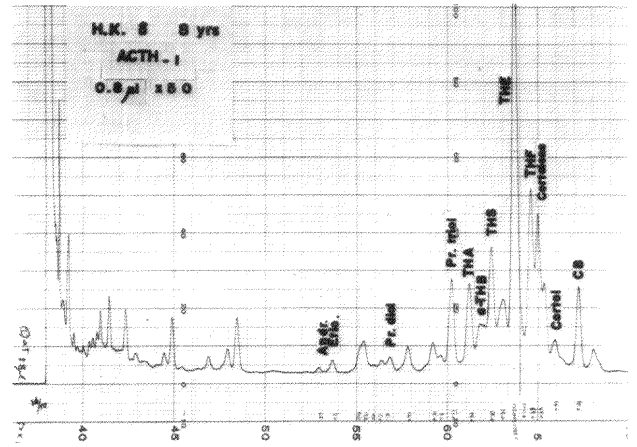


図8 気管支喘息患児のACTH注当日

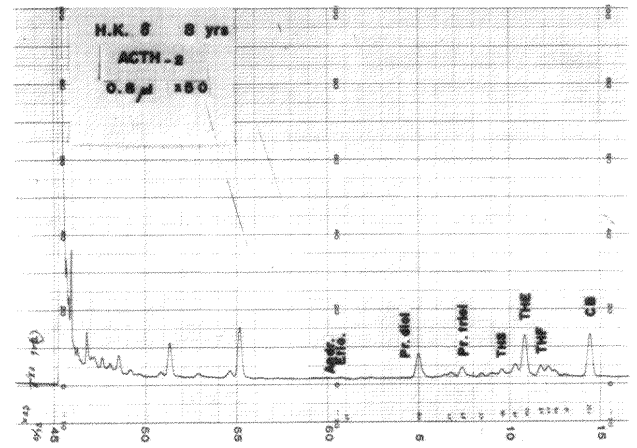


図9 気管支喘息患児のACTH翌日

表1 ガスクロマトグラフィよりの尿中ステロイドホルモン定量

	H.K. 8 yrs		
	Urine vol. ml day	ACTH	
Androsterone	550	520	990
Etiolanolone	0	29.6	0
11 OH Androsterone	26.8	74.0	41.5
11 Keto Etiolanolone	94.8	67.7	0
Pregnanediol	31.6	194.0	0
Pregnanetriol	79.9	177.6	588.8
THB	220.9	575.2	273.8
a THB	0	0	0
THS	78.9	352.5	100.7
THE	272.3	1128.4	265.7
TBF	1448.9	4435.2	1504.6
Cortolone	645.4	2114.6	410.7
β Cortolone	666.0	1882.1	452.9
Cortol	335.1	993.9	302.0
Cortol	118.4	277.3	113.3

5. まとめ

063形日立ガスクロマトグラフを用いて尿中の副腎皮質ホルモンの分析を行ったが、分離は十分であり、基線は安定していた。この分析によって得られた興味あるチャート9枚は図1～図9に示したが、これらは種々の目的に応じて臨床医学的に利用できることが多いと考えられる。

参考文献

- 1) Horning, E. C., Ikekawa, N., Chamatz, E.M.: The Analysis of Steroids, "Analytical Chemistry," 37, 955(1965)
- 2) Horning, E. C., Horning, M.G., Ikekawa, N., et al: Studies of Analytical Separations of Human Steroids and Steroid Glucuronides, "J. of Gas. chromatography," 238, (June 1967)
- 3) 加藤静允, 村上勉, 白井朋包: 2, 3の疾患における間脳・下垂体・副腎皮質機能について: ホルモンと臨床, 17: 159(1969)
- 4) 村上勉, 加藤静允: 第3回, 第4回小児内分泌研究会において発表
- 5) 村上勉: 昇温ガスクロマトグラフィによる尿中副腎皮質ホルモン分析法(Horning)の手法とその臨床的意義について: 関西電力医学誌, 1, 10(1969)
- 6) 村上勉, 国司博行: 昇温ガスクロマトグラフィによる尿中副腎皮質ホルモン分画測定(Horning)の定量法について: 関西電力医学誌, 2, 1(1970)

026形 日立CHN分析計による測定例

横瀬 泰三* 柴野 良光*

1. はじめに

炭素、水素および窒素分析は、有機元素分析の中で最も重要なもので、現在広く実施されており古くから物質の化学構造の決定、品質管理などに用いられてきた。

炭素、水素分析はPregl、窒素分析はDumasによって基礎付けられたが、きわめて高度な技術と経験を要し、かつ、迅速化には限界があり、また原理的に同時3元素分析は不可能であった。

近時測定物質の多量化に伴い、研究室にとどまらず工程試験などの日常分析の分野にまで用いられる傾向にあり、高精度かつ安定な機器化が望まれている。

026形 日立CHN分析計は、旧来の元素分析燃焼系とガスクロマトグラフを直結した超微量試料領域での元素分析計である。同装置はガスクロマトグラフを検出器として適用し、積分器のデジタル化精度向上などにより、元素分析計としての分析精度が飛躍的に向上し信頼性が高まった。

ここに装置の概要および測定した応用例を述べるが、同装置により従来の元素分析装置に内在的に存在した諸欠点が根本的に解決できたものと考ええる。本来の主な特長は下記のとおりである。

- (1) 試料の瞬間的完全燃焼——純酸素雰囲気中で試料を導入し瞬間的燃焼が可能である。
- (2) 燃焼生成ガスの完全分離と定量——いわゆる一種の物理的分析であるから、化学的に不活性な窒素が炭素、水素と同時に定量できる。
- (3) 各成分の正確な測定——エレクトロニクスによる計測のため、測定に個人誤差がなく高度の信頼性が得られる。
- (4) 操作が簡単——従来のような燃焼触媒や操作条件の検討がなく、試料を測り取るだけで高速な動的計測が可能で、試料量、分析時間、手数が節減できる。

2. 装置の原理および構造

図1に流路図を示す。試料は燃焼炉で酸素雰囲気中で燃焼される。燃焼の際に生じた燃焼生成ガスはキャリアガスにより運ばれ、酸化銅炉、銀炉、還元銅炉を通り、カラムに至る。この間、銀炉ではハロゲン、イオウが取

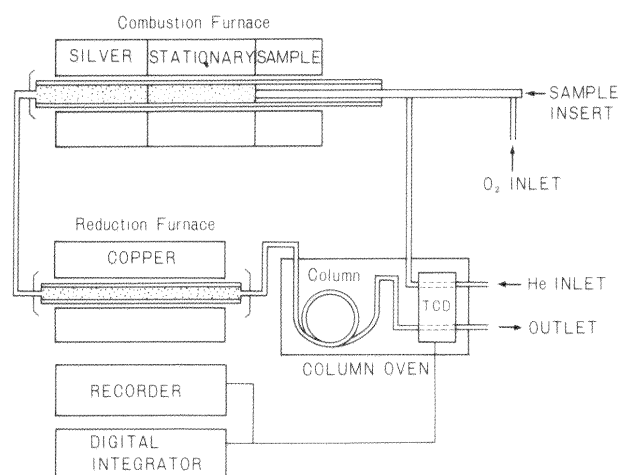
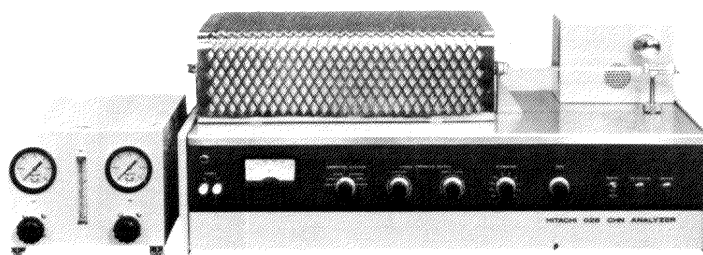
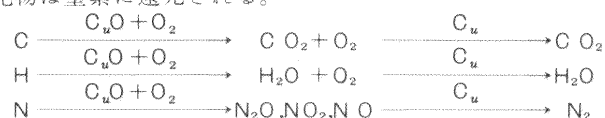


図1 流路図



026形 日立CHN分析計

去られ、還元炉では過剰酸素が除去され、また、窒素酸化物は窒素に還元される。



したがって、カラムには、燃焼生成ガスとしてCO₂、H₂O、N₂が混合状態で導入される。これをカラムで分離しTCDで検出し、3つのピークをもつクロマトグラフが得られる。検出器の出力を直接積分器に取り、各ピーク面積を自動的に積分し、その結果をプリンタにより印字する。図2に3成分のクロマトグラムの一例を示した。

以下に計算式を示す。

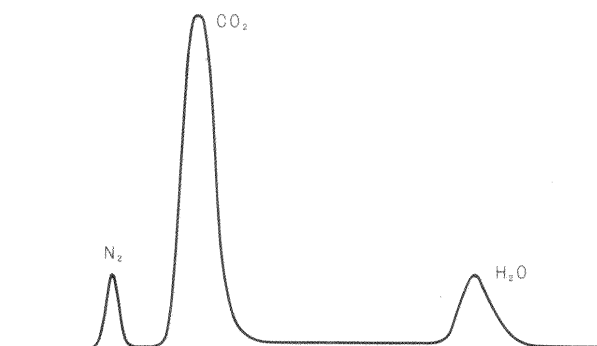


図2 3成分クロマトグラム

2.1 標準試料により検出感度を定める計算

$$K_{N, C, H} = \frac{P_{N, C, H}}{S_{N, C, H}} \quad \text{.....(1)}$$

ここに $K_{N, C, H}$: N, C, Hの検出感度

$S_{N, C, H}$: 標準試料中のN, C, Hの重量(μg)

$P_{N, C, H}$: 積分値(Count数)

2.2 未知試料中のCHNの計算

前述の $K_{N, C, H}$ を用いて、分析試料の積分値 $P'_{N, C, H}$ (P'_N, P'_C, P'_H)からN, C, Hの百分率を計算する。C, H, Nの各成分量は次式で与えられる。

$$N, C, H, (\%) = \frac{P'_{N, C, H}}{S \times K_{N, C, H}} \times 100 \quad \text{.....(2)}$$

ここに S : 試料重量(μg)

3. 試料重量と検出感度との関係

標準試料Acetanilide(N: 10.36%, C: 71.09%, H: 6.71%)を用いて、試料重量変化に対する検出感度との関係を測定した結果を表1に示した。

表1 試料重量と検出感度

試料名	秤量 (μg)	N			C			H		
		検分値	感度値	誤差%	検分値	感度値	誤差%	検分値	感度値	誤差%
アセトアニリド	837.7	339	3.906	-0.18	6.987	11.733	+0.01	1,919	34.140	+0.10
	808.6	327	3.904	-0.18	6.745	11.736	+0.02	1,842	33.948	+0.06
	774.3	316	3.939	-0.09	6.443	11.706	-0.16	1,745	33.584	-0.01
	532.7	224	4.059	+0.22	4.428	11.693	-0.23	1,190	33.296	-0.07
	562.4	234	4.016	+0.11	4.684	11.713	-0.09	1,240	32.856	-0.15
	705.2	293	4.010	+0.10	5.877	11.724	-0.05	1,599	33.791	+0.03
	946.2	395	4.029	+0.14	7.919	11.772	+0.25	2,171	34.194	+0.11
	922.2	381	3.980	+0.04	7.722	11.779	+0.29	2,123	34.308	+0.13
	645.1	263	3.935	-0.10	5.379	11.729	-0.01	1,436	32.696	-0.09
	619.2	254	3.959	-0.04	5.162	11.726	-0.03	1,392	33.502	-0.03
平均感度値			N=3.974			C=11.731			H=33.632	

注) N, C, H, の誤差は、平均感度値 N=3.974, C=11.731, H=33.632 を用いて算出した絶対誤差である。

なお、測定条件は次のとおりである

試料加熱炉温度	890°C
固定炉温度	860°C
銀加熱炉温度	480°C
還元銅加熱炉温度	570°C
キャリアガス	He 50ml/min,
燃焼ガス	O ₂ 5 ml (10ml/min,)
カラム温度	80°C

表1 のとおり試料重量に 0.5mg~1.0mg のバラツキをもたせても、N, C, H, の検出感度値はすべて平均感度値に対し ±0.3% 以内である。これは本装置の試料重量に対する検出器の直線性のよさを示している。

4. 応用例

元素分析懇談会委員会の検定品(標準試料の中)からニトロ基を有する試料、イオウ、ハロゲンを含む試料、難燃性試料のほか、液体試料および特殊試料として金属含有試料等について分析した例を示す。

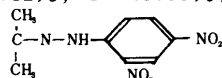
4.1 ニトロ化合物の分析例

ニトロ化合物は酸素雰囲気中で強熱すると爆発性があり、燃焼に際し NO₂ を生じ N 値に誤差を与える。本装置では、NO₂ に対する還元能力が大であるため、次のとおりよい分析結果が得られている。

(1) 試料名: Acetone 2,4-Dinitrophenylhydrazine

理論値: N=23.52%, C=45.38%, H=4.23%

構造式

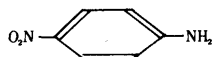


重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
703.3	—	—	—	51.01	51.00	-0.01	5.99	6.01	+0.02
812.1	—	—	—	51.01	51.03	+0.02	5.99	6.02	+0.03

(2) 試料名: P-Nitroaniline

理論値: N=20.28%, C=52.17%, H=4.38%,

構造式



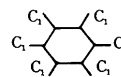
重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
797.8	20.28	20.33	+0.05	52.17	52.37	+0.2	4.38	4.39	+0.01
794.2	20.28	20.16	-0.12	52.17	52.14	-0.03	4.38	4.36	-0.02

4.2 イオウ、ハロゲン化合物の分析例

(1) 試料名: 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane (γ-BHC)

理論値: C=24.78%, H=2.08%, Cl=73.14%

構造式

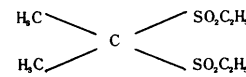


重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
676.0	—	—	—	24.78	24.84	+0.06	2.08	1.89	-0.19
694.0	—	—	—	24.78	24.73	-0.05	2.08	1.93	-0.15

(2) 試料名: Sulfonal

理論値: C=36.82%, H=7.06%, S=48.09%

構造式



重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
787.0	—	—	—	36.82	36.90	+0.08	7.06	7.08	+0.02
705.5	—	—	—	36.82	37.01	+0.19	7.06	7.02	-0.04

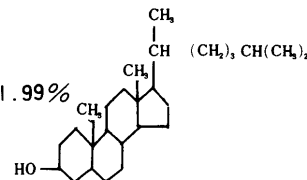
4.3 難燃性試料の分析例

難燃性試料は、試料の燃焼条件が完全でないと不完全燃焼を起し、炭素値に負の誤差を与えてしまう。本装置においては、この装置の特長の1つである純酸素雰囲気中における瞬間的完全燃焼方式をとっているため酸化剤を加えることなく、通常分析法で精度の高い分析値を得ることができる。

(1) 試料名: Cholesterol

理論値: C=83.87%, H=11.99%

構造式

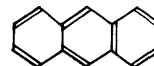


重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
641.6	—	—	—	83.87	84.02	+0.15	11.99	12.27	+0.28
642.6	—	—	—	83.87	84.14	+0.27	11.99	12.24	+0.25

(2) 試料名: Anthracene

理論値: C=94.34%, H=5.66%

構造式



重量 (μg)	N (%)			C (%)			H (%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
757.6	—	—	—	94.34	94.05	-0.29	5.66	5.55	-0.11
728.0	—	—	—	94.34	94.13	-0.21	5.66	5.55	-0.11

4.4 金属含有試料の分析例

一般に金属を含む有機化合物の炭素、水素の分析は比較的困難である。それは金属の炭酸塩、あるいは水酸化物、炭化物の形成に起因すると考えられている。その他の問題としては、金属の負触媒効果、燃焼管の冷却部に昇華した金属化合物によって H₂O または CO₂ が保持されることなどがあるが、主因は炭酸塩の形成である。それを防ぐため添加剤(酸化剤)が必要であり、これまで WO₃, MnO₂, MgO, Cr₂O₃ および K₂Cr₂O₇ などが試みられた。しかし充てん剤(CuO)を被毒せず燃焼管を侵さないなどの条件を満足するものとして WO₃ が広範囲に使用されている。本測定においても WO₃ を添加剤として使用した。

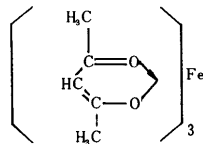
(1) Fe 含有試料の分析

Fe は Fe₂O₃ となるため分析値に影響を与えることはないが、ボートの汚れが著しく、また飛散した Fe₂O₃ は燃焼管の劣化を促進させる。これらを防ぐため WO₃ を添加し分析した。

(1)試料名: Iron(III)acetylacetonate

理論値: C=51.01%, H=5.99%

構造式

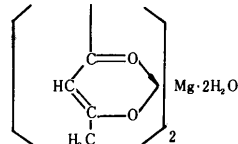


(2)Mg含有試料の分析例

(1)試料名: Magnesium acetylacetonate

理論値: C=46.45%, H=7.02%,

構造式



重量 (μg)	N(%)			C(%)			H(%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
721.2	—	—	—	46.45	46.44	-0.01	7.02	7.08	+0.06
683.9	—	—	—	46.45	46.64	+0.19	7.02	7.12	+0.10

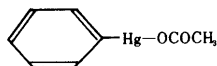
(3)Hg含有試料の分析例

Hgは従来の分析法でH₂Oの吸水管に吸収され、水素に対し高い測定結果を与えた。本装置においては温度の低い配管を詰らせる可能性がある。このため、燃焼管の最後部に金のウールを充てんして除去する方法がある。しかし、本装置は、試料重量が0.5mg~1mgの超微量法であるため、あらかじめ充てんされている銀粒で十分除去することができる。その結果は下記のとおりでありよい結果が得られている。

(1)試料名: Phenylmercuric acetate

理論値: C=28.54%, H=2.39%, Hg=59.57%,

構造式



重量 (μg)	N(%)			C(%)			H(%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
706.5	—	—	—	28.54	28.44	-0.10	2.39	2.25	-0.14
862.0	—	—	—	28.54	28.31	-0.23	2.39	2.28	-0.11

金属を含む有機化合物の試料について炭水素分析への金属の影響を除去する方法について述べたが、他の金属を含む場合も、上述と全く同じ方法を考慮することにより、本装置による測定が可能である。

4.5 液体試料の分析例

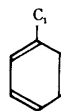
本装置による液体試料の分析には、片側が密封されている長さ12mm、内径0.6φ、外径0.8φの毛細管を使用した。これにガスクロマトグラフィ用のマイクロシリンジで毛細管の中に試料を注入した後マイクロバーナで注入口

を密封し、それを天秤で秤り取り分析を行った。その結果は下表のとおりであり±0.3%の精度が得られ、液体試料での測定が高精度で可能であることを示している。

(1)試料名: Chlorobenzene

理論値: C=64.30%, H=4.48%,

構造式

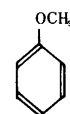


重量 (μg)	N(%)			C(%)			H(%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
812.9	—	—	—	64.30	64.10	-0.20	4.48	4.48	±0.00
880.8	—	—	—	64.30	64.38	+0.08	4.48	4.57	+0.09

(2)試料名: Anisole

理論値: C=77.75%, H=7.46%,

構造式



重量 (μg)	N(%)			C(%)			H(%)		
	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差	理論値	測定値	誤差
900.6	—	—	—	77.75	77.97	+0.22	7.46	7.62	+0.16
927.2	—	—	—	77.75	77.86	+0.11	7.46	7.43	-0.03

これらの応用例から明らかなように、測定値はすべて理論値の±0.3%以内である。この結果を総合すれば、026形日立CHN分析計が従来の重量法に代わり日常の元素分析計に十分使用できることを示している。

5. 結言

以上026形日立CHN分析計を用いた応用測定例を示した。測定はきわめて簡単であり、かつ、高精度が得られた。今後、CHN分析計は有機合成化学分野における分子構造の解明はもち論、一般化学工場の試験室や現場分析にも進出し、製品の品質、管理や工程管理などにも適用できることが明らかである。

参考文献

- 1) 木村栄作 : 日本分析化学会関東支部編, "有機元素進歩編分析化学シリーズ6, P.1 教研(1966)
- 2) 木村栄作 : 日本化学会第15年会講演要旨集, B-260 (1966)
- 3) 中村亨, 返田武雄, 第3回応用スペクトロメトリ—東京討論会講演要旨集, 74(1967)
- 4) 有川喜次郎, 川副重義, 中村亨, 返田武雄 : "The Hitachi Scientific Instrument News Vol. 10. No. 6 530(1967)

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT
NEWS. Vol.14 No.5

昭和46年9月20日印刷 昭和46年10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 比良清一
発行所 株式会社日立製作所 印刷所 日立印刷株式会社