THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

FEBRUARY 1972
VOL. 15 NO. 1

目　次

ごあいさつ

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS と THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT DIGEST との合併に際して

牧野 勇夫*

日立ならびに系列の理化学機器に対し，日頃格別のご愛顧をいただき，厚くお礼申しあげます。

このたび，隔月にお手もとにお届けしておりましたH.S.I.NEWSと，同時にお送りしておりましたH.S.I.DIGESTを合併して総合的に編集し，ここに新たにH.S.I.NEWSとして発行することにいたしましたので，この機会に一言ごあいさつ申しあげます。

H.S.I.NEWSは，昭和33年1月の創刊以来，日立理化学機器に関する性能データ，新しい応用測定法，新製品に関する技術的紹介などを主体とした情報を皆様に提供し，もって理化学機器ユーザーの方々のお役に立ちたいという趣旨のもとに刊行されてまいりました。

この間，日立理化学機器は飛躍的にその性能が向上し，特に，機器分析の迅速性と信頼性が広く認められ，研究分野のみでなく，ルーチンの品質管理や，さらに最近の公害分析まで，その適用範囲が広がってきました。

創刊当初は，当社の工場の技術者が記事の執筆に当っておりましたが，上記の情勢に応じ，社外のユーザーの方々からも応用面に関する貴重な記事を頂戴いたし，ますますその内容が充実してまいりました。ここに，これまでH.S.I.NEWSにご執筆いただきました方々および読者の皆様に心からお礼申しあげますとともに，今後とも一層ご支援・ご愛読を賜りますようお願い致します。

H.S.I.DIGESTは，はじめ"日立理化学機器営業ニュース"の名で刊行いたしましたように，新製品を中心とした日製産業の営業上の情報を提供する目的で発行してまいりました。ここでとりあげる製品は，日立理化学機器のほか，日立工機，堀場製作所，パーキンエルマー社などの日製産業が取扱う全製品を対象とし，総合的に広い範囲でユーザーの方々の製品の選択にお役に立ってきたと存じております。また，昨年度から斯界の諸先生方にご執筆いただいている巻頭言は，機器分析にたずさわっておられる方々の共通の話題として，共感をおぼえていただけるものと考えております。

ところで，今回のH.S.I.NEWSとH.S.I.DIGESTとの合併は，2つの刊行物を1本にし総合的に編集することにより全体的に親しみ易いものにしたいというねらいからで，タイトルはNEWSでありますが，内容的には雑誌と考えていただきたいと思います。しかも，掲載論文は各種の測定分析分野で期待される理化学機器にふさわしい格調の高いものとし，皆様方の研究，管理のお役に立つことを念願しております。新H.S.I.NEWSは，タイトル，VOL.,NO.,などは従来のH.S.I.NEWSを引継ぎ，フォーム，デザインはH.S.I.DIGESTのものを使用して再出発いたします。なにとぞ，皆様の論文の発表の場として十分ご利用いただくとともに，本誌の運営に忌憚のないご意見を賜りたくお願い申しあげます。

*日立製作所　計測器事業部長，工博

U. D. C. 001. 18 : 008

巻頭言

果てしない可能性とル・シャトリエの原理

武者宗一郎*

1. 曙（あけぼの）

日立のキャッチフレーズによく「果てしない可能性を求めて」という句を見る。大層響きのよい大好きな言葉であるし，私には，その意とするところがよくわかり，共感を覚える。分析機器の開発の掌に当っている人々の生々とした実感が伝わって来て，あの那珂工場の人々の引締った顔や，浜離宮のような中に住む中研の人々の冷徹なブレーンが玲鈴を揺がせている様を想い浮かばせるからだ。だがしかし，本当に可能性が日に日を継いでいつまでも果てしなく続くのであろうか。私は近頃正直にいって何となく背すじが冷たくなる感じを覚えずにはいられない。

マスもガスクロも，原子吸光も，X線マイクロも，ESRもNMRも，エスカも，電子衝撃スペクトロスコープも，みんなコンピュータリゼイションの波を伴って，どんどん私達の背後から潮のように押し寄せてくる。私は後を振り向くのがこわい。今までの不可能を可能に転じた喜び以上に，私はうしろ寒いものを覚える。なぜであろう。私はそこに人間のあくことを知らぬ知識欲の権化としての怪しい姿を想い浮かべるからだと思う。

子供の頃，誠文堂から出ていた『子供の科学』，中でも特に原田三夫先生の読物にすっかり魅せられた私は，長じて科学者のハシクレに成るには成った。先だって，その原田先生が『科学者としての信迎』を著わされ，その中で新しい宗教を論じられたのを見てハッとした。また，最近岡部金次郎先生は『人間は死んだらどうなるか』というベストセラーの中で，科学者として「魂の素」を仮定されている。これらは学生時代に読んで感激したポアン・カレーの『詩人と科学者』や『科学と宗教』などのような憧憬的なものでは決してない。錬金術者がことごとく辛惨を嘗（な）めていた時代の物質文明と，今日の物質文明との巨大な差異は，「化学」の参加による大自然への限りない挑発と見る点にあるからであろう。この「化学」の参与した物質文明というのは，人間の意志一つによって物の本質を変化させることを可能にしたという点で，過去に類例を見ないものである。この人間の行っている果てしない可能性の成就に対し，大自然はいつまでそれを支え，神はそれをいつまでお許しになるのであろうか。私は否と答えたい。人間が地球を無限大として取扱えることのできた時期は昭和36年を境界として通り過ぎてしまったと考えるからである。

2. 暁（あかつき）

軍用語らしいものにlogisticsというのがある。兵站（ヘイタン）学とか補給学のことである。そしてlogistは～学者，研究者の意である。logicは否応いわさぬ力であり，理詰めの条理である。私はいやだ。

logistic curveとは補給曲線のことだ。この曲線は，ポーラログラフィによる定量分析の原理を証明する。電極のエネルギーが高揚してエレクトロントランスファが次第に大きくなり，対数曲線的に電子のやりとりの速度が増せば，今度は電極活性物質を電極界面に補給するマストランスファが追付くことができなくなり，遂には後方部隊からの戦力補助の能力によって果てしない可能性は限界値に達してしまうのだ。そうなると，銃後の力だけが勝敗の鍵を握るようになる。今の世界が，今の人類がなしたところは，この銃後であった地球のすべてのバルクの能力を超えてしまったのである。なぜ，そんなにも激しく急速を争うのであろうか。そのゆくえはlogistic curveを図に書いてみれば一発でわかる。図1にそれを示そう。どこでも科学の領域ならよく出くわす曲線であるが，この曲線の意味するところは深淵である。このカーブの横軸は時間であり，縦軸はあらゆる数値，量，大きさ，能力，何をとってもよい。その変曲点から降した垂線が横軸と交わる時間や年代を半値年代もしくは半値時間といい，分極状態を示す平行線は定常平衡状態を示すものである。

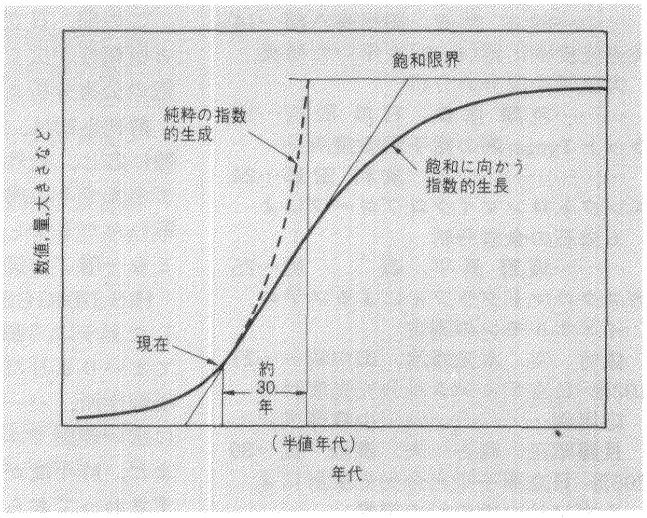


図1 Logistic curve（補給曲線）

現在点を半値年代の30年前に置いているのはイエール大学のD. プライズ博士の説によるものである（1968）。

3. 黎明（れいめい）

縦軸には何をとってもよいという原則にのっとって，まず自分の体重や身長をとってみるがよい。数mgからはじまって60kgに達し，数mmのものが1.7mにまで生長するのに25年かかるから，半値年代は小学校5～6年生の12歳半である。あとは食いつぶしで生き長らえて突如消失する。植物の生長もまたしかり。人間の平均寿命をプロットするとお

*大阪府立大学 工学部 応用化学教室 教授，理博

もしろい。**図2**を見ると，ＢＣ数百年頃からローマ時代を経て，ベートーベンがいたあたりまでのカーブはやや凹凸をみせながらも18歳～25歳でほぼ平坦であったものが，ルイ・パスツールがパスツーリゼイションの原理を発見した1865年を分岐点として急に上昇をはじめた。日本人の平均寿命も，大正時代に44歳であったものが昭和後期に入ると60歳となり，今年でとうとう72歳(男女平均)に達している。理，工，農，医，薬の繁栄もみなこの曲線に乗る。

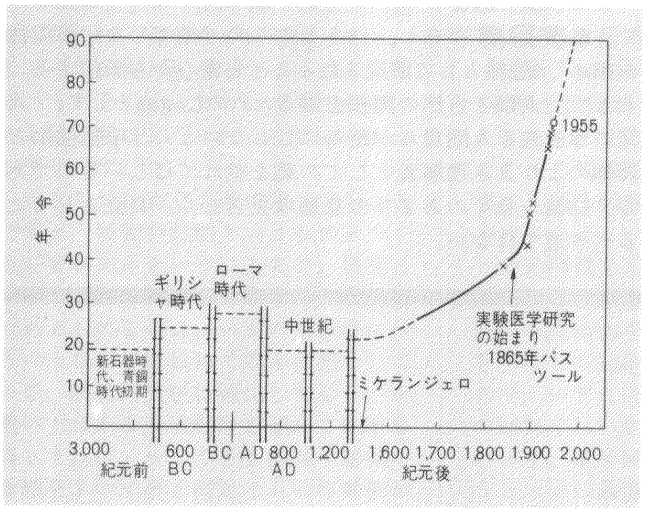


図2　世界（特にヨーロッパ）における人類の寿命の延長

人類はパスツールのおかげで細菌からの防禦のため屈曲点をもつにいたった。HOAGLAND, H. The Technology Reviw, December, (1965)による。

たとえば原子吸光分析における水銀の検出限界を見ると，1960年J.W.RobinsonがAnal.Chem.,32.No.8-17Aに示した値は100ppmであった。水俣病が注目されたのが1956年初夏で，1961年までに87名の患者が出た。ちょうどその頃1959年O.Lindstromの燃焼凝縮法の投じた波紋が広がって，いわゆる常温蒸留法が完成し，それから10年後の1970年には一躍平均が0.5ppmに跳ね上った。これがなければ水俣病の解決はもっと遅れたであろう。一方，パーキンエルマーのH.Brandenbergerらは1967年アマルガム化法を応用し，ついに1ng(ナノ)の水銀を絶対測定することに成功した。つまり，1/10世紀にも満たない短期間に10^5倍の感度上昇が認められ，現在では市販品でも定量範囲が1～20ppbが常識になって来た。なんという，恐ろしいアプローチであろう。ここにも，科学の即時性の恐ろしさがある。たとえば，縦軸に，人間が自分の身体を移動させるスピード，つまり出現順に，馬→自転車→自動車→飛行機→超音速機→宇宙船が達し得たスピードをプロットしてもすぐわかる。石油，電力，あらゆるエネルギーの生産量も消費量もみなこのlogistic curveに乗っているのだ。自動車の生産台数も，食糧の生産も，分析機器の質も量も，そして日製産業の売上高だって，きっとこれに乗っているに違いあるまい。

4．黄昏（たそがれ）

いよいよ晩鐘が響いてくる。京大の藤永教授から聞いた話だが，アメリカのある学者が，2m³ばかりの快適な部屋に一番(つがい)の鼠夫婦を入れて何一つ不自由させないでおくと，どうなるかという実験を試みたそうである。つまり，この部屋は人間における地球のアナロガスに等しいとも考えられる。ところで鼠のほうは，文字どおり鼠算的に対数的な増殖が起った。鼠がみるみる部屋に満ち出すと，彼等はいらだち，やたらに喧嘩をし，噛み殺すもの，交尾不能になるもの，病にたおれるものが次第に増えはじめ増加率が減少し，ついに2千数百匹でマキシマムに達したのち，不気嫌のうちに平衡を保てずして漸減していったという。この実験はここで打切られたと聞いて，私はこわい夢からさめたときのような感じを受けた。鼠の実験だから打切れたが，現実の場合は，人間が地球に満ち満ちることは打切ることができない。日本だけでも明治で3千万だった人口が大正期で6千万，昭和に入るや8千万，戦後1億を超えて，とうとう昨今では1億3千万。世界人口は何と37億人、その分極年代は1900年，半値年代を私は1969～70年とみる（**図3**参照）。だから，計算によれば，日本は約2億で満員札止め，世界は72～73億を超えることが許されまい。しかし今の調子でゆくと2000年には80億になるはずであるが，そうは行かないことをlogistic curveは教えてくれるのだ。雪崩現象というものが科学の随所でみられるが，必ずそれを増大させていった原因と反対の原因がこれを抑えて別の平衡を保ち，雪崩は止ってしまうであろう。私は1884年にル・シャトリエが唱えた原理ほど雄大な原理は他に類例がないと思っている。

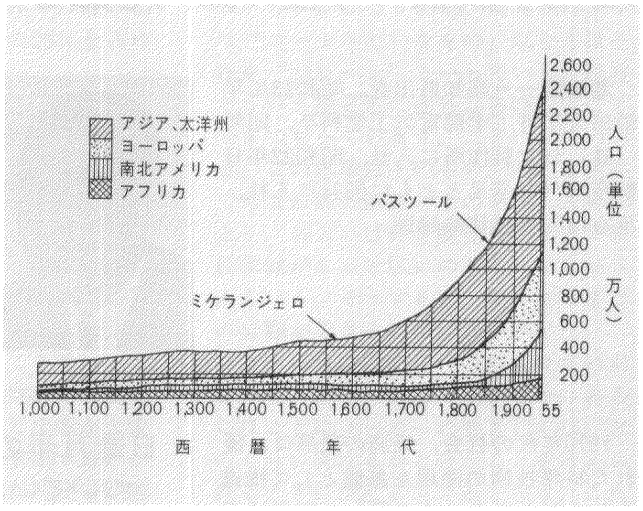


図3　世界の人口増加曲線

1955年現在では食糧，エネルギー，住居，空間の補給がまだ余裕があったが，現代ではそれがない。

化学の文献にもこの雪崩現象が起っているし，学術のみならずあらゆる術界で起っている。どうすればよいかは私も化学（26, P.980, 1971）に書いた。研究開発という科学的生産性の分布は累積的確率の逆数が，ポアッソン分布にもならなければガウスの分布にも乗らないし，そのほかの偶然に起る事象の線型尺度にも乗るものでもない。つまり研究の成果としての科学論文の数というものは，ある点（雪崩点）までは，生産すればするほど，次の生産が容易になるという特性をもっている。この特性を利用し，逆自乗則を適用して行かなければわれわれは文献の中で溺死することであろう。企業にしたって同じことがいえよう。生産性の逆自乗則に従えば，n編の論文を生産する人の数は$1/n^2$

に比例する。かりに1年間に1件の特許をとる会社が100社あるなら，2件をとるもの25社，3件のもの11社，4件のもの6社，…10件のものはたった1社であるはずである。100件をとることのできる会社は何と1万社に1社だけである。これがきびしいロトカの法則の教えるところなのだ。

人間が自分たちの生産の結果として，自分自身の身辺に不快を感じはじめているという事実は，公害とか環境破壊という面に顕著にみられる。この現象は推進力に対する制動力として作用したものと考えられるから，私はすべてのlogistic curveの半値年代を1970年と置く論拠にしたい。だから日立の総売上高を1970年 8千億円と仮定するならば，あと何年がんばったところで1兆6千億を超えることはできまい。これにどう対処するのかは量よりも質への転換しかなく，無駄玉を打たず，物資を尊重し，人材と原料とを選び，製品以外の廃棄物資やエネルギーを局限してゆくしか生存の道はない。何となれば，ル・シャトリエの原理は常に平衡の尊厳性を教えるからである。すべての平衡は移動だけが可能であるべきで，破壊があっては滅亡に通ずるからである。

結核菌や破傷風菌やペスト菌ですらも，自己の周辺に放線菌がたくさんいて，こいつはまずいとなるとピタリと増殖をやめ，スポーレンというリポイド系の安定な殻に閉じこもり，一陽来復を待つという機微な妙手を使って種の保存を図るのだ。日立は，世界の日立と自負されるためにも，あらゆる観点から見て有用度の低いものを振り払い，ユニークな技法と透徹したブレーンを以て，ゆったりと落着いて，厳然として存在し，いうところの“果てしない可能性を求め”，悠然として前進されんことを衷心から希望する。そして，人類と自然の調和を得るためのLogosとして，人間の尊厳性を人間自らが踏みにじらないという宇宙法則と，理体のよりよき理解者としての範を垂れてほしいものである。結論を急ぐのあまりの急態は見苦しく，日立としてとるべき道ではない。

対　談

理化学機器の今後の動向を語る

池田武一＝高知県出身。昭和13年早稲田大学理工学部電気工学科卒，同年（株）日立製作所に入社，昭和22年日製産業(株)発足とともに同社に入社，現在は同社専務取締役。

湯川泰秀（ゆかわやすひで）氏＝大正3年3月1日生。昭和11年大阪大学理学部化学科卒，24年大阪大学産業科学研究所教授，現在同所放射線実験所長，理博。専攻は有機化学。「構造と反応性の定量的関係（Yukawa-Tsuno式）」を発明。

1970年代の社会，経済の発展は，優れた科学技術の活用を基盤として推進されるであろう。その優れた科学技術を生む優れた理化学機器は，ユーザーである科学者・研究者とメーカーのオリジナリティによって開発される。このため，文部省も昭和46年度から優れた理化学機器の開発に対して科学研究費補助金（試験研究費）を大幅に増額交付する方針をとっている。そこで，湯川泰秀大阪大学教授と池田武一日製産業株式会社専務取締役に“理化学機器の動向”について対談していただいた。

「科学新聞」 昭和47年1月1日号 9頁より転載

日進月歩の性能向上 ついていかぬ研究費が悩み

■日本に適した“頭脳を売る”

池田　湯川先生，日本学術会議の第9期会員にご当選おめでとうございます。早速皮切りに科学技術行政についてのご意見をうかがいたいと思います。

日本の自然科学技術の研究投資額は年々伸びて，44年度で国民所得に対する研究費の割合は1.89%になっていますが，米3.6%，英・独・仏3%前後（昭和42年）に比べてかなり低いのです。しかも研究投資の約67%は民間であって，研究機関と大学合せて33%ぐらいだし，44年度の対前年度増加率は民間の24.6%に対して，大学は13.9%に過ぎません。

政府予算は昨今の不況対策，景気刺激策という面からますます大型化する傾向ですが，科学技術研究費のようなものこそふやすべきだと思います。日本は資源に乏しいので，いろいろな科学技術の開発によって，将来をつちかっていかなければならないわけです。

手前ミソになりますが，理化学機器は日本国内だけでなく，海外への輸出産業としても大きなウエイトをもっています。しかも理化学機器は，材料はごくわずかで，頭脳を売るという，資源に乏しい日本には格好の産業だから，われわれは大いに力を入れたいと思っています。

湯川　日本の大学の研究費は欧米に比べて水準が低かった。それが是正されかけたところでまた物価が上昇して，いま大学の研究は非常にピンチにあります。現在，1人当りの研究費は数10

万円といいたいところだが，数10万円に達していないところもあります。しかも使う機器は国際水準でなければならないということで，研究費がいかに低水準であるかがおわかりと思います。

そこで大学の校費を上げることと，文部省の科学研究費補助金（科研費）をいまの3倍にし，しかも物価の上昇にスライドさせて欲しい。いまの科研費の額では，非常にいい研究があり，さてその研究に配分しようと思っても，そのうち3分の1ぐらいを取上げて，あとは順番にしなければならないような感じです。

もう1つは官立大学に限ってのことですが，研究会計法というものをつくる必要があるということです。研究というものは，オリジナリティ，流動性のあるものなのに，いまの会計法はいろいろなワクをはめて効率を悪くしている。決算の責任は強化してもいいが，使い方はかなり流動性を認めて効率を良くすれば，少なくとも20%や30%の金額をふやすのと同じぐらいの効果が上がると思います。

池田　理化学機器も確かに値上がりしているし，同じ名前の機器でも非常に内容が進歩して，価格が高くなってきています。ところが，概算要求では汎用の10万Vの電子顕微鏡を，先生方がいろいろの付属品を含めていくらの金額で申請されても，文部省は1,200万円。NMR（核磁気共鳴装置）などは1,350万円，質量分析計は1,500万円といったぐあいで，予算が固定化したようになっています。

物価以外に機器そのものの進歩も折込んで検討していただきたいと思います。また，一般研究費の方もAが2,500万円，Bが1,000万円，Cが300万円と決められていますが，最近の機器はほとんどのものがこのワクを越えてしまっているので，大学の先生方も非常に困っておられます。

■あまりに少な過ぎる絶対額

湯川　そういう分け方はいまのままでもよいと思います。ただ，やはり絶対額が少ないから，そのような金額でできるだけたくさんの皆さんに買ってもらわなければならないというところからきているのであって，問題は絶対額を大蔵省が認めてふやすこと以外に解決の方法がありません。研究費によっては，50万円あるいは30万円の研究費でも欲しい，といった仕事もたくさんあるのだから，何も研究費のすべてが大きくなるというのではなく，研究に応じてワクがあるわけです。ただ絶対額が少ないから，進歩してきたときに買えなくなるということに問題がありますね。

使い方に2とおり 簡易形と高性能形

■優秀な日本の理化学機器

池田　1970年の世界の理化学機器（実験分析機器）の販売額は，分析用コンピュータを除いて4億8,000万ドル。このうち約60%の3億ドルが米国の市場で，残り40%を西欧，日本，英国が占めているといわれています。

分析機器工業会の調べでは，昭和45年度の日本の生産額は約390億円で，対前年度増加率は25%です。今後も毎年平均して20数%の伸びがあると思うので，いずれ近い将来に日本は全世界の25%ぐらい生産するようになると思います。電子顕微鏡の市場についていうと，その設置台数は日本が約1,500台，米国が約3,000台，欧州その他が約1,500台で，日本は世界の25%を占めています。

理化学機器を輸出産業として見た場合，価格が安いだけで売れていたものは今後は円切上げ，その他で陶汰されるでしょうが，技術的にクオリティが高いということで伸びていくものがたくさん期待されるわけです。情勢はいままでよりかなりきびしくなるでしょうが，それだけに優れた製品を開発しようとする意欲が高まってきています。

メーカーとして，理化学機器の研究開発費は他の機種に比べて比率が大変高いので，これをどう効率化するかが一番の問題ですが，要はユーザーが何を要求しているかをよく見きわめることだと思います。それには，これからの理化学機器の動向について，先生のご意見が何よりの指針になるわけで，これを今日の対談の主題として，いろいろお話をうけたまわりたいと思います。

■専門機器と汎用機器

湯川　理化学機器の使われ方はいろいろあります。例えば，NMRで磁気共鳴という物理現象を研究している人がある。NMRを使って，新しい分析方法を開発するという研究をやっている人がいる。これは装置を改良するということも含まれます。分析化学の方など。それから，例えば，無機鉱物化学の方では，プロトンのNMRから水の状態を調べるという使い方。また，有機化学では化学シフトと有機化合物の構造の関係，あるいは有機化合物の立体化学というような研究をやる。その次に合成したり，天然物から取出した未知の化合物の構造を推定する手段に使うという使い方があります。

このように，使い方がかなり違う。前の3つは，その装置を使うということが研究の主題というかメシのタネであり，いわゆる専門機器です。後者は，研究の一つの補助手段として利用するという使い方で，これを汎用機器というわけです。

この2つの面があることを考えに入れて，ユーザー側から装置の進歩をみると，赤外は高分解能のものをどんどんつくっていく，それからまた波長領域をどんどん広げる努力をする……。この間はできるだけ高分解能のもの，波長領域の広いものをと皆が望んでいくが，一定の水準に達するとこんどは一定の水準であればそれでいいというユーザーがかなりある。簡易形のインフラコードみたいなもの。私たちはそれを“ソロバン”といっている。現在そういう簡易形の赤外は各研究室に1つずつもっています。こういう使い方と，この水準以上のもの，例えば現在でもなお高分解能のものを使う人もあるし，あるいは非金属化合物などで波長領域がもっと広いのがないかという人もいる。そうすると，使い方に2つの分類ができるのではないか。

そういうことを頭の中に入れておかないと，新しい装置の開発とか，あるいはことにメーカーの側としては，どのくらい売れるかということを考えられるときに混乱してくると思う。これはNMRにしても同じことだと思います。

こういうことでオリジナルな装置，全然新しい装置ということより，現在ある装置の進歩ということを考えていくと，いろいろのことがいえるのではないかと思っています。

NMRにも“ソロバン” 海外でも好評，ぐんと伸びよう

■小形で扱いやすいR-24形

池田　お話の“ソロバン”に相当するものとして，日立ではこんどR－24形という非常に小形で，360万円という低廉で，そして部屋の条件もやかましいことをいわない機器を開発しまし

た。50台ほど海外に出したばかりですが，非常に好評で，われわれはこれが爆発的にふえていく感じがしています。こういうNMRの汎用機種が出てくると，いままで赤外を使っていて，NMRが欲しいけれどNMRは値段が非常に高いし，使うのもややこしいといっていたユーザーがNMRをどんどん使い出して，今後赤外の分野にまで簡易形のNMRがとって代わるように思われるのですが……。

湯川　NMRも高分解能のものが欲しい，感度が向上して微量のものでも測定したい，また新しい情報を得たい，酸素の常数や将来は窒素も……という要望があります。ところが，分解能などが一定の水準に達したところで，R-24というソロバンが出てきたということになると，赤外のインフラコードのように需要が非常に多いと思いますね。一方では220メガだとか，FT（フーリエ変換）などのようなより高度な要求があるが，それも安くなってきたらソロバンになるわけです。

ところで，有機化学というのはいろいろなソロバンが必要です。赤外が1つあったらいい，NMRが1つあったらいいというものではないのです。だから，機能が一定水準以上のソロバンが安価に供給されれば，需要が相当あるのでマスプロになっていく。ただし，新しい情報を得るためには全然新しい機器の開発が必要です。

ここで，メーカーの方で1つ注意してもらいたいのは，よく1つの機械であれもこれもできるといわれることです。ところが，アレコレというのは，それ以外の方法ではできない場合と，それ以外の方法ではるかに完ぺきで，より確実なデータが得られる場合の2つがありますが，その方法しかできないことについて，あれもこれもできるということはひとつの進歩です。

ところが赤外を使えば，例えばカルボニールの存在などはすぐわかる。それはNMRでもわかるというけれども，NMRでわかる場合の確実性と赤外でわかる確実性とは違うわけです。だから私はNMRであれもこれもできても，やはり一定水準のソロバンに相当する赤外というものが必要であり，ソロバンに相当するNMRが必要だと考えています。

だから，ユーザーが判断できればよいが，ユーザーに素人が多い場合は，メーカーが「あれもできる，これもできる」とユーザーをまどわすようなPRはやめて欲しいですね。

池田　われわれが社内でいつもいわれていることは，マルチ・パーパスではダメだ，すぐれたものはすべてシングル・パーパスでいかないといい機械はできないのだということであり，それを信条にしているのですが，えてして競争になると「これもできます，あれもできます」という誤った商業主義におちいりやすい。しかし，高級な機械が一定のレベルに達したら，これを簡易化し，安くするということになると，シングル・パーパスというものを大胆に取上げてやっていけると思います。

湯川　汎用機器というものは結局利用度の最も高いところに重点をおくべきです。それで一番大切なことは，マーケット・サーベイングだと思います。だからユーザーが何を望んでいるかということを的確につかむこと。ここのところを気をつけていけば，現在の装置の改良，進歩でますます伸びていくと思いますね。マスについても同様で，GCマスというもので大体一定の水準になってきて，構造決定用には一定の程度でよいという考え方にだんだんなるのではないかと思います。

今後，値段が安くなればなるほど，ソロバンの性格をもってくるのは，NMRではおそらく^{13}CとFTだと思います。220メガの問題はまだ液体ヘリウムがいるので，ソロバン的な使い方をするのはまだ先のことになるでしょう。

リース制もやっています どうもPR不足気味

■メーカーへの3つの注文

池田　そのほかにもメーカーに対するご要望があればうけたまわりたい。

湯川　その第1は，大学は1，2号機を使うことが多いが，たいていまだ完成していないので相当な“被害者”になることですね。メーカーは新しい製品の納入先には，最後まで責任をもって欲しい。

第2に，理化学機器は進歩が速いので，リース制を利用できることが望ましい。

第3に，専用機として使われるものの中には，オーダーメードで作ってくれという要望がかなりあります。これは高級な220メガのNMRをオーダーメードで作ってくれという意味ではなく，システムの組合せかもしれないが，一つのアイデアで新しい装置を手がけてみたいということです。こういう仕事を中小企業が引受けて欲しいですね。というのは，日本の研究機関はワーク・ショップが非常に不十分なので，小回りのきく中小企業がオーダーメードをやることが大切です。その方の金は案外，試験研究費が活用できると思います。ただ，試験研究費で作ろうとしても，いまはどこでどういうものを作ってくれるのかがわからないので非常に困っているわけです。

■ユーザーの声を尊重して

池田　第1の新製品の初期不良の問題。いざ使っていただく段階になって，予期しない事故が出てきます。こういう問題は，今後はだんだんつぶしていけると思っていますが，プロダクション・エンジニアリング全般が関連することですから，工場のあらゆる面でのレベル・アップ以外にないわけです。

湯川　一番大事なことは，ユーザーの意見を尊重することです。納入してから，かなり苦情や提言があり，その中にはかなり貴重なサジェストがあるわけです。ウカウカすると素人の文句と片づけられ，経営者に文句をいっても何ら返事がない。ところが，新製品にはそういうことが採用されている…。

ユーザーの苦情や提言に，直ちに回答するというルールが，日本のメーカーには欠けているようですね。まずこのルールの習慣を確立することです。使う人がモニターの役を果して，結局良くなっていくことになるのです。皆さん努力はしておられるでしょうが，その努力がユーザーに返ってこない……。

池田　大へん貴重なご注意でありがたく今後も心していきたいと思います。

第2のリース制の件は，私どもは系列に「日立リース」というリース専門の会社があって，積極的にリースをおすすめしており，すでに相当の実績をあげています。これを利用していただきたい。

湯川　官庁関係もリースが使えるような制度ができています。もう少し皆が活用すればよいのですが，まだPRができていない。ワーク・ショップの問題も，ワーク・ショップでやるべき仕事を引受けるメーカーは相当あるのに，長続きしないのは，オーダーメードだからそれだけでペイしなければならないのに，量産品の値段で見積るからです。

また，どこで作ってくれるかわからないという問題は，理化学機器工業会といったところが，大企業のカタログを作る以外に，ＰＲのできない中小企業にこういうものはこういうところで作るというカタログを作り，店の紹介をやって欲しいですね。

期待がいっぱい 初の300万Ｖ電顕

■理化学機器の新しい動向

池田　理化学機器動向の各論として，まず超高圧電子顕微鏡ですが，先生のところに65万Ｖと300万Ｖを採用していただきました。300万Ｖはフランスの国立中央研究所に自作のものがあると聞いていますが，これを除けば世界で唯一の，初めてのものです。100万Ｖはいまのところ日本で６台，海外で20台ぐらいですが，ひきつづいて相当需要がある見込みです。ところで300万Ｖは金属だけでなく，生物試料にも応用の可能性があるようですが，どうでしょう。

湯川　65万Ｖは微小視野の解析ができ，500Å以下の分析によいのです。300万Ｖは阪大センターとして吹田地区に建設中ですが，世界初めてであり，期待が非常に大きい。生物に300万Ｖをかけるとダメージが起こるのではないかという懸念もありますが，夢がいっぱいあって，何が出てくるか期待されています。日本の超高圧電顕の将来に非常な役割りを果すでしょう。

池田　電顕に関連して，最近スキャンニング・マイクロスコープとＥＰＭＡとがコンバインされたものが出てきました。これはミクロを観察して，同時にその部分の内容分析もしたいという要求からきているから，一つの機能に融合されているわけです。一方，電顕は透過形だが，同時にスキャンニングもできる装置がつくようになってきました。これは単能機という考え方からすると，どうなるのですか。

湯川　これはそれでいいと思います。値段が高いし，一定の水準になるまでの時期とユーザーが相当ないと，汎用にならない。有機化学，生化学，生物物理，高分子化学の中で，有機化学が最も多いので，有機化学に使えるということがソロバン（汎用機器）になる一つのメドになると思います。また，公害測定に使えるものも需要が非常に多い。

池田　目下各メーカーが一所懸命開発中のものに，ＦＥ電子銃（フィールドエミッション・ガン）の走査形電子顕微鏡とＥＳＣＡ（電子分光装置）とがあります。

■ESCAの分解能いま一歩

湯川　ＥＳＣＡの前に，光電子スペクトル（ＰＥＳ）は日本で基礎研究の歴史があり，進歩していたのに，有機化合物への応用面が遅れていたので，逆に外国で使われ，それで日本の人が見直している状態です。これに対してＥＳＣＡの方は分析に役立つ。水素と炭素はＮＭＲがいい例で，鉄はメスバウワーでいける。ハロゲンは核磁気でわかる。

それ以外の元素の結合状態を見ようとなるとＥＳＣＡが非常に期待されますが，現状は安定した分解能がもう一ケタ上がってくれないと，化学シフトが本当に使えません。もう一ケタ上がると，分析手段として非常に強力なものになりますね。

緩和現象の研究がベースになって，いろいろなことがハッキリしてきます。例えば，パルスのＮＭＲとか，高分解能でも緩和現象が測定される。そういう方面がこれから伸びてくれることを期待します。

新鋭機器続々と登場 望みたい反応熱の測定器

■最近の新研究

池田　フィールド・エミッション電子銃は分解能が上がるというので，いま各社が開発していますが，マイナス８～９乗の高真空にもっていかないといけない。したがって，相当高価になります。電顕の分解能も１Å級になってきているので，速度分析などを加味しないと，価格が問題になるでしょう。次に質量分析計，マスの需要は現在ミリマスが10%，一般用が10%，あとの80%がＧＣマスで，これが圧倒的に多い。

湯川　マスも大体赤外，ＮＭＲに続いて一定水準にきて，汎用機器が出るようになりました。

池田　固体表面のミクロ分析用のＩＭＡ（イオン・マイクロ・アナライザ）も最近発売されました。日立で作っているものはプラズマで一次イオンを作り，試料に照射して，試料から出る二次イオンを二重収れんマスに通して分析する。一方，二次電子も同時に検出して表面像の観察もできます。

湯川　ＥＰＭＡと親類みたいな感じで，かなり需要があると思いますが，有機化合物と比べ対象が少ないですね。

池田　光分析装置はプリズムがグレーティングに変り，アンプの真空管がトランジスタ，さらにＩＣに変り，指示計もディジタル化され，電磁分析装置も同様ですが，制御用コンピュータで自動化されるようになりました。光学系もＵＶからいうとダブルビームで簡便になり，２波長で精度が上がり，ラピッドスキャンで迅速化されるというように進歩してきました。近赤外の新しいものとして，偏光干渉を利用したフーリエ変換分光システムで，コンピュータによる自動化の開発にも関連しますが，スリットを順々にのぞかないで，いっぺんにパッと見ておいて，あとでコンピュータが計算して出す。精度が向上するうえ，便利になってきたわけです。

湯川　これは研究費とのかねあいですね。

池田　新しい励起光源として高温で安定した高周波プラズマトーチを使ったスペクトル分析装置（300形）も出しています。次に蛍光は，日本では欧米ほどではありません。

湯川　公害の測定で蛍光分析が非常に役立つでしょうね。

池田　最後にアトミック・アブゾープションはいま大へんな需要で，一つは公害計測，またこの分析手段が普及したということでしょう。

湯川　Ｘ線のカウント・メーターで計測するのは大へんだし，ちょうどいい手段ですからね。将来は，緩和現象に関するものが出てくるでしょうね。

もう一つ，有機化合物の反応の総合エネルギーがどれくらいかわからなかった。阪大の関集三さんは「どうして有機化学者は原子エネルギーの燃焼熱の測定をやらないのか」といっています。ところが，燃焼熱の測定は何10年むかしのボンベンカロリーメーターという装置――使いこなすには少なくとも１～２年を要するので，有機化学者はそれにかかっていられない。

サンプルが10mgぐらいで，ボタンを押すと20minぐらいでデータが出てくる装置を開発して欲しいですね。つまり，燃焼熱，還元熱といった熱化学的な機器の開発ですね。このような根本的な問題は科学者，研究者にメーカーのご協力を得て解決していきたいと思います。

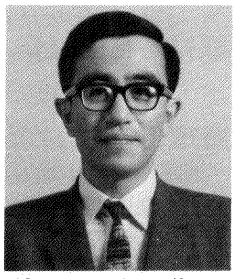
池田　根本問題が出たところでこの対談を終りとしましょう。どうもありがとうございました。

U. D. C. 535. 243. 2/3 : 53. 082. 5

報　文

高速分光測光法の最近の応用

南　茂夫*



はじめに

“万物は流転す”という言葉にもあるように“動”が自然の姿であれば，それを追求すること自体，自然現象に直接関連した多くの知見を得るうえに極めて大切な事柄であるといえよう。動的な現象を追求するための分光学的手段としての高速分光測光は，古くから放電現象の解明などに用いられてきた。また，化学反応の研究分野も，巨視的な反応論から次第に動力学的な微視的反応論へと発展し，その実証手段としても分光技術がある程度使われてきた。[1)2)]

しかし，近年特に高速分光の手法が盛んに採用され，実験技術としても次第に確立した形となりつつあることは，検出器やエレクトロニクスの急速な発達はもとより，高出力光源としてまた瞬間光源としてのレーザの出現によるところが大きい。したがって，動的な分光測定の応用面は，レーザ，高温プラズマを含む各種光源の挙動の追跡はもち論，広義の緩和現象の測定を含む広範な領域にわたっており，これらを述べることは物理的あるいは化学的現象そのものに詳細に立入らなくてはならないため，ここではそのごく一部に触れるにとどめざるを得ない。

次に装置・手法面からみると，まず，高速分光測光法とは何かということが問題となる。どの程度の時間領域を対象とするものであるかということは明確ではないが，ここでは一応マイクロ秒の領域からピコ秒に至る範囲を考える。また，一般によく用いられる時間分解分光測光という言葉は，高速分光測光法の一つで，スペクトル形状の過渡的な変化を時間的に逐次分解して測定する手法を示すが，ときには，単に特定波長の光の時間変化を測定する場合にも使われることがある。光電測光に関する限り，後者は過渡電気信号の測定となんら変りはなく，技術的には前者のほうが興味がある。ここでは特に区別をつけず，両者が現在どのような分野で用いられているかを実例とともに述べることとする。

1. 「けい光」測定への応用

この分野では，「けい光」寿命の測定に最もよく用いられている。一般に「けい光」寿命は10^{-6}～10^{-9}sの範囲にあり，測定装置の分解時間はこれよりも1ケタ高くなければならない。特にナノ秒以下の領域では正確な測定を行うための種々の工夫が必要である。短寿命を間接的に測定する方法として位相法があるが，[3)]「けい光」減衰が指数関数的な場合にしか用いられないため，融通性のあるパルス法が好まれる。しかし，当然のことながら，この方法では励起用パルス光源からの光パルスの幅によって測定下限が制限される。通常の放電を利用した励起用パルス光源は，パルス幅を狭くすると出力パワーが減少する傾向にあり，特に測定装置側でS N比を向上させる努力が必要である。幸い，けい光を対象とするときには現象の繰返し再現が可能なので，できるだけ繰返し数nを多くし，S N比が$\sqrt{n}$に比例して改善されることを利用する。この点，サンプリング測光法は有利な方法で，「けい光」を光電子増倍管によって受光し，その出力をサンプリングオッシロスコープで観測する法，信号積算処理装置を併用する法，ゲート幅の狭いボックスカーインテグレータを介して測定する法などがある。

図1はサンプリングオッシロスコープをサンプリングユニットとして使用し，その出力を積算する方式の例である。[4)] 光源としては，10気圧の窒素封入の放電管で半値幅6～10nsのものを用いている。上述したように検出器出力をサンプルする方式では，出力の取出し効率が悪いうえに増倍管内の電子走行時間のバラツキによる時間応答限度が2～3nsであるため，たとえ，光パルスを鋭くしても，この点に制限がある。Bennett によって試みられた走行電子同期形の増倍管ゲートを用いると，[5)] サンプリング時間，すなわち分解時間を1ns近くまで向上させることができる。

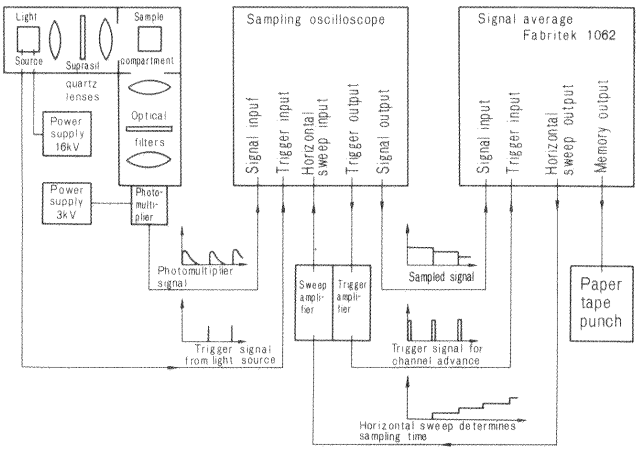


図1　サンプリングオッシロスコープを用いた検出器出力サンプリング形測光装置[4)]

サブnsの分解で微弱な「けい光」の減衰状態を測定する方法としては，他に単一光子の検出を用いる遅延一致法がある。[6)] これは各回の励起に対して光子が1つ以上出ない状態では，ある時刻におけるその検出確率は励起種の数に比例することを利用するものである。**図2**は測定装置の構成例で，最初シンチレータからの「けい光」測定によく用いられ，現在一般化されているものである。図で光電子増倍管の1つは励起光を直接受光して測定開始パルスを発生し，また他は試料からの光を減光器を通し，単一光子検出の条件の下で受光するようにしてその出力を測定終了パルスとする。したがって，後者は励起回数の5～20%くらいの割合で極

* 大阪大学 工学部 応用物理学教室 助教授，工博

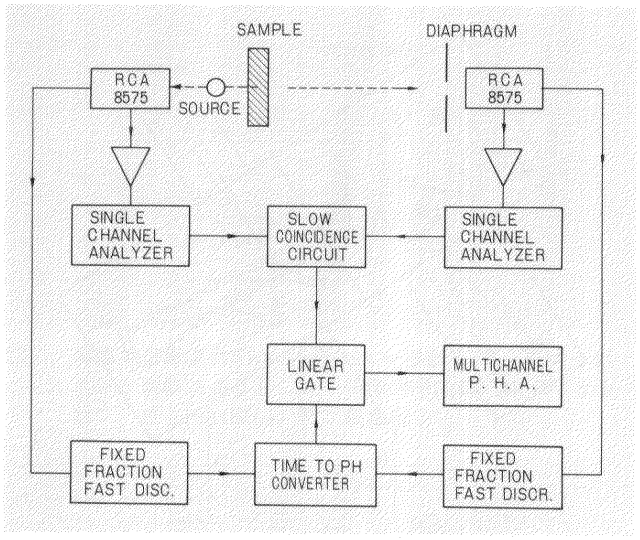


図2　単一光子検出方式による「けい光」減衰特性の測定法

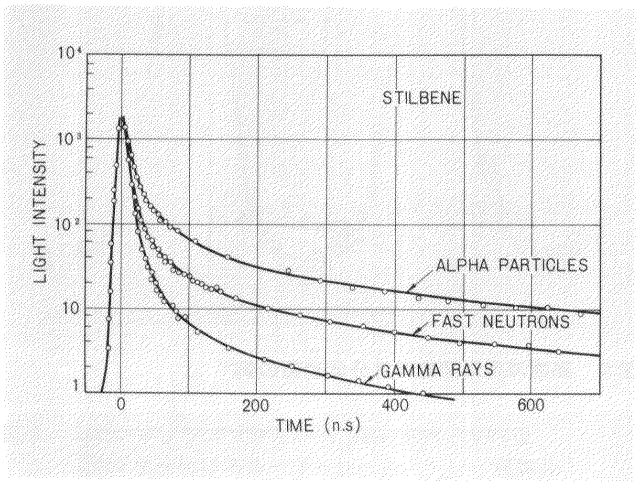


図3　種々の放射線に対するスチルベンの「けい光」減衰特性

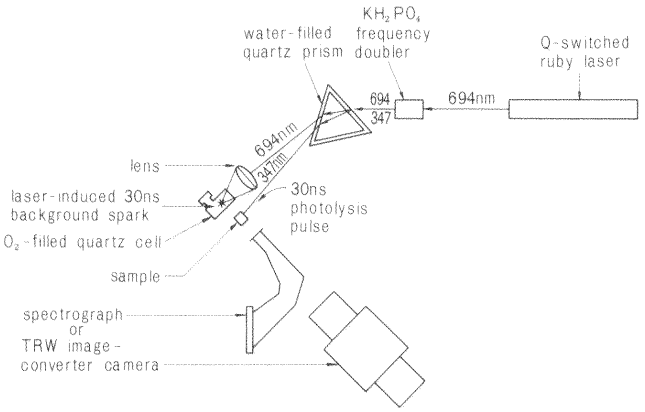


図4　レーザフォトリシスの測定系の一例[8]

めて低能率に光を受けるようにしておかなければならない。上記2つのパルスの間隔の分布が「けい光」の時間減衰を表わす。時間間隔は時間—パルス高変換器でパルス高に変換され，多チャネルパルス波高分析器でその分布が計測される。この方法では，増倍管の応答時間そのものが分解時間限を与えることにはならないが，psに及ぶ分解を得るには，やはり高速性の増倍管が必要であり，単一光子計数上の問題も付随して管の選択は極めて重要である。時間—パルス高変換器は10psの分解のものまで市販されている。**図3**は種々の放射線に対するスチルベンのシンチレーション強度の時間的変化を測定したもので，単純な指数関数形で表わされない微弱光の減衰測定に有用であることがわかる。しかし，光励起の場合には，前述したようにパルス光源の方からの制限を受ける。

パルスレーザを励起光源とすれば多数の励起化学種を作ることができるので，レーザ励起によるけい光減衰の測定は検出面から有利な方法といえる。光電子増倍管と高速オッシロスコープの組合せだけを用いても，マイクロ秒からナノ秒にわたる測定を容易に行うことができる。パルス動作の色素レーザを光源として，I_2，Br_2，NO_2など簡単な分子の共鳴けい光寿命が観測されている[7]。

「けい光」測定における高速測光法の利用は，主として寿命測定など定まった波長の光の時間推移を対象としたものが多い。しかし，スペクトルの形状変化の測定は，電荷移動・エネルギー移動などの過程が明瞭に示されることが多いので，十分なS/N比が得られる励起ならびに検出手法があれば，時間分解分光法も極めて有効である。

2.　フラッシュ・フォトリシスならびにレーザ・フォトリシスにおける応用

これらは，強力なパルス光によって試料中に数多くの励起化学種や遊離基を作り，この挙動を高速分光測定の手法によって追跡しようとするものである。普通のフラッシュ・フォトリシスは今までに広く利用されているが，これはもともと照射用フラッシュランプにより高能率で分子を電子的な励起状態にもちきたし，分光用パルス光源（副閃光源）と分光写真器との組合せで電子スペクトルの瞬間状態をとらえることに始まっている。したがって，これに用いられている観測手段は，駒撮り写真の手法による時間分解分光法といえる。この方法によって特に有機励起分子の挙動に関する数多くの興味ある結果が得られているが，さらに複雑な分子の励起状態についての知見を得るには，励起・分光用両閃光光源の出力の増強と光パルス幅の短縮が必要である。レーザはこの点から見て最適の光源であり，これを用いた上記手法はレーザ・フォトリシスと呼ばれている。

閃光光源としての通常のフラッシュランプとレーザとを比較すると，パルス当りの全フォトン数は10^{18}～10^{20}で余り変らないが，後者は集光性とパルス幅の面ではるかに有利である（単色性の点は，目的によって，長所にもなり，短所にもなる）。

レーザ・フォトリシスの代表的なものとして，**図4**に像変換管を仲介として流し写真法で時間分解スペクトルを得ている例を示す[8]。光源は増幅部をもつQスイッチルビーレーザで，最終的には6J，30nsの光パルスを発生する。これがKDP素子を通過してその一部が347nmの波長に変換され試料励起光として用いられる。一方，694nmの光は，O_2を

1気圧で封入したセルにレーザブレイクダウンをさせ，約30nsの持続時間をもつ分光測定用連続光源となる。したがって，励起光と測定光との同期はほぼ確実に保たれる。分光測光系はHilger小形水晶分光写真器とTRW社像変換カメラの組合せより成り，写真感光材としては，ポラロイドASA-50フィルムあるいはコダック1-N乾板が用いられている。この装置を使用し，コロネン（$C_{24}H_{12}$）1，2ベンツアントラセン（$C_{18}H_{12}$）などの$S_1 \rightarrow S_n$の吸収を明瞭にとらえている，もち論，分光用光源のガスとしてArを用い，持続時間を長くすると，$T_1 \rightarrow T_n$吸収を測定することができる。今後このようなレーザフォトリシスが，特に短寿命励起状態の観測に盛んに用いられるのであろう。

次に，光分解によって生ずる短寿命遊離基の挙動を追う場合を考えてみる。可視・紫外領域の分光測定では，化学種の電子状態について豊富な情報が得られるが，大きな分子の電子スペクトルは極めて複雑である。したがって，2～3原子以上のものについては解析困難なことが多く，そのうえ直接基底状態についての情報は余り得られない。この点，もし波長域を赤外に延ばすことができるならば，この領域では基底電子状態だけの情報を与えるので，分子構造の詳細が明確になり，複雑な短寿命遊離基の同定が容易となる。しかし，赤外領域における測定では，可視・紫外域に比べて吸収係数が極めて小さいこと，また高速の赤外検出器を使用しなければならないなどの技術的な困難を伴う。遊離基の同定などには，当然広い波長域の時間分解スペクトルを必要とするため，上記の制限と考え合せて，高速波長走査形測光法を採用しなければならない。近年，赤外検出器として極低温で動作する光伝導形のものが市販されるようになり，Zn, Cu などでドープされたGe検出器は高いD*をもち，かつ数十ナノ秒以下の時間応答を示すため，赤外域の高速分光測定に好んで用いられる。また，吸収係数の不足は，長光路ガスセルと強力な閃光光源との併用でこれを補っている。すでにフラッシュ・フォトリシスにおける赤外高速走査分光装置の有用さは認められており，Cl COOH, CF_2, CF_3などの観測が行われている。**図5**はリトロー鏡部分の光学系を望遠光学系で置換し，小形平面鏡の回転によって高速波長走査を得る装置である。[9] この平面鏡を3,000rps以上で回転する六面鏡にして指紋領域を20,000scan/sで走査することが可能であり，検出器としてCu:Geを用いている。**図6**は$O_3-C_2N_2-Ar$の混合ガスの光分解を行った場合，本装置で取られたスペクトルで，2205 cm^{-1}にC_2N_2Oではないかと思われる中間生成物の吸収が明瞭に現われている。[10]

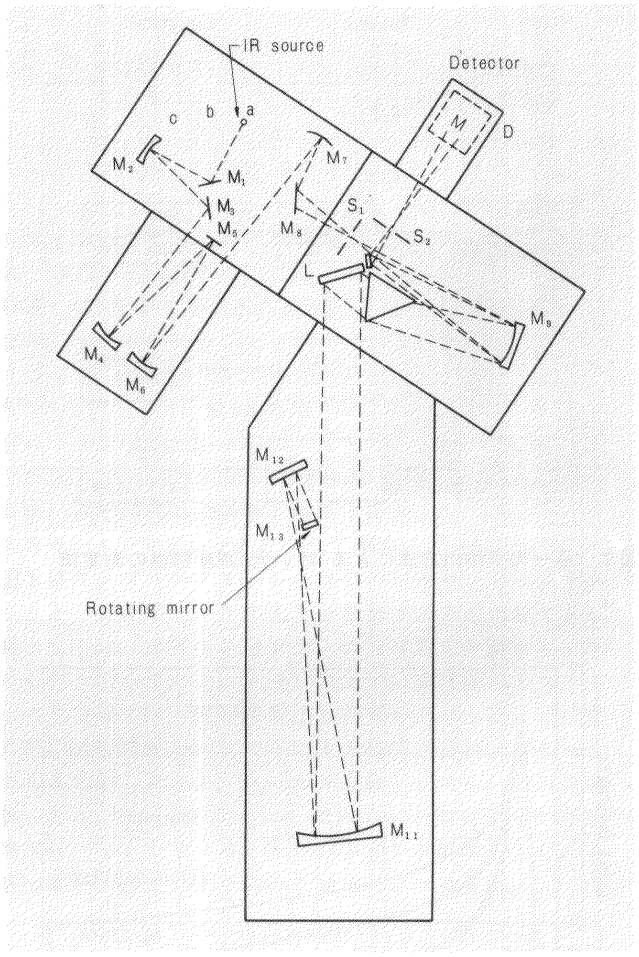


図5　高速波長走査形赤外分光装置の例[9]

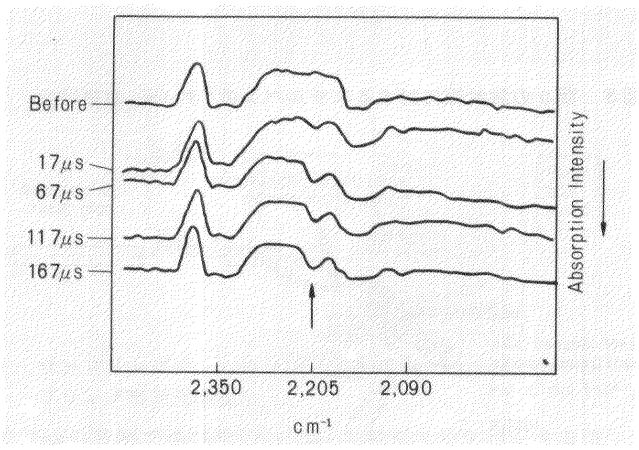


図6　$O_3-C_2N_2-Ar$　混合気体のフラッシュフォトリシスによる生成物の時間分解スペクトル[10]

3. 高温プラズマ計測への応用

放電あるいはショックチューブ内に発生する高温プラズマにおいて，イオン温度・電子温度・電子密度などのプラズマパラメータを求めるため，従来から分光学的手法が有効に利用されている。[11] したがって，パラメータの過渡的変化は高温プラズマの生成と消滅過程を詳しく知るうえに重要である。特に，ショックチューブは容易に熱平衡に近い一様なプラズマを比較的長時間作ることができるため，振動子強度など分光学の基礎定数を求める目的にも適している。また，高マッハ数のショック波を発生するものでは，

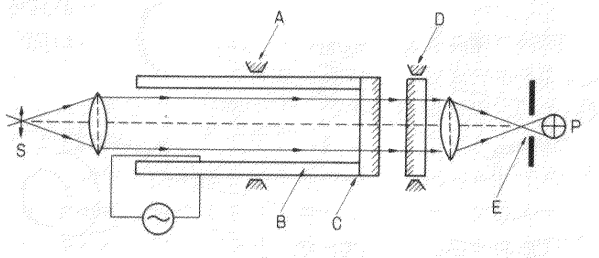


図7　高速波長走査形Fabry-Perot干渉計[12]　S：モノクロメータ出口スリット，B：圧電素子円筒　C，D：エタロン，E：円形開口，P：検出器

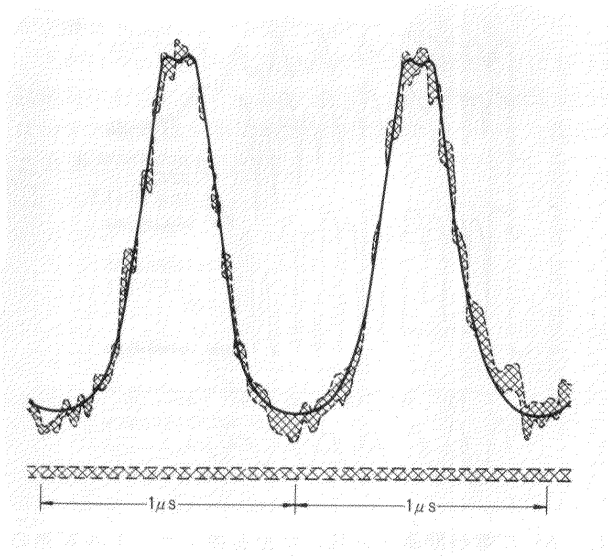


図8　ZピンチプラズマからのH$_\beta$線の形状（20μs後）　◇◇◇◇オッシロスコープトレース，——理論値[13]

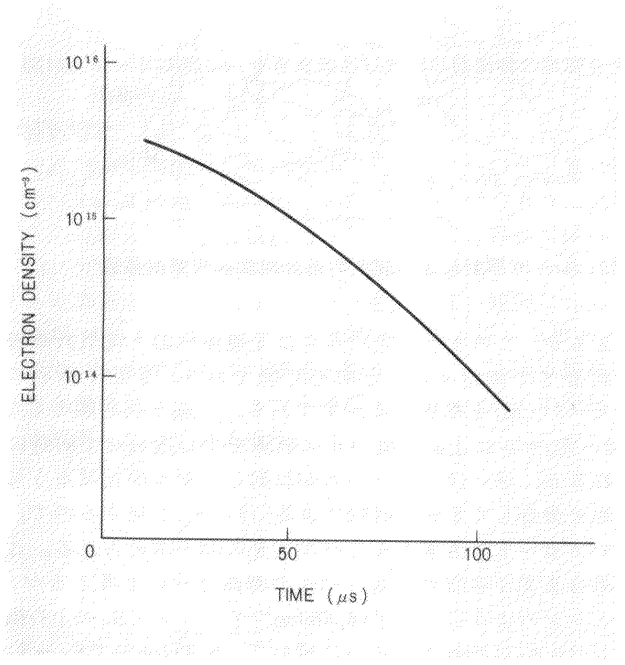


図9　Zピンチプラズマ（水素）中の電子密度の時間的変化[13]

数万度の電離度の高いプラズマが得られるので，気体の電離緩和の過程を追跡するためによく用いられる。高温プラズマの発生は，特殊のもの以外は単発現象と考えてよいので，1回の現象中にある波長域でのスペクトルの時間推移に関する情報を能率よく集めなければならない。したがって，測定には真空紫外から可視域にかけて，高速分光写真法のほか，高速波長走査形や多チャネル形の高速分光測光方式がよく採用される。また，温度・密度測定では，希ガスの輝線スペクトルの形状変化の精密な測定が要求されることが多いため，Fabry-Perot干渉計とイメージコンバータカメラの組合せ，振動形Fabry-Perot干渉計を用いた狭波長域高速波長走査形，光ガイド（オプティカルファイバやシート）を用いた多チャネル形の装置などが採用される。さらに，連続スペクトルを対象として再結合放射や制動放射に関する知見を得るためには，広い波長域をカバーできる高速分光写真法や分散型高速波長走査分光装置を用いる方法が優れている。

図7に，圧電素子にエタロン板を取付け，高速振動を行わせる形の高速走査Fabry-Perot干渉計の構造を示す。チタン酸バリウム管はその重心近くで支持され，管の内側と外側に付けた電極間に励振電圧を加えて伸縮振動させる。励振は系の共振周波数15kHzで行い，フィネス20～25で0.1μsの時間分解を得ることができる。

この使用例として，水素とヘリウムの場合について，それぞれ，Zピンチの過渡プラズマ（約40,000°K）の電子密度測定を行ったものについて触れておく[13]。放電直後100μsの間のアフタグローについてH$_\beta$の形状変化を測定し，シュタルク幅の計算から電子密度を求めている。**図8**は，放電後20μs後のH$_\beta$のオッシロスコープ記録と理論スペクトル（H$_\beta$の理論形状と装置関数とのコンボリューション）を重畳させたものである。また，**図9**に観測値から計算された過渡プラズマの電子密度変化を示す。

4．固体試料の蒸発発光過程の追跡

放電やレーザ照射に基く固体試料の蒸発発光過程の観測は，現象自体の解析はもち論，発光分光分析への応用の立場からも興味のある問題である。特に，アーク，スパークなど放電現象を目標とした測定は古くから行われている。これは電子的励起に基く可視・紫外の発光スペクトルを対象にしているため，写真法がよく用いられている。また，特に輝線スペクトルに対する測定が多いので，定まった波長の光の時間的変化を直接光電測光法でとらえることも行われる。レーザマイクロプローブによる場合は別として，放電による発光分光分析用光源はかなり再現性のよい繰返し動作が可能であるため，高精度が要求される場合はサンプリング測光も極めて有効である。ただし，この種の放電からの発光は強度的にも十分でないことが多いため，写真法の場合も多重露光が必要で，測光装置と発光・現象間の同期が重要である。マイクロ秒以下の分解時間が要求されるときには，この同期精度によって分解時間が支配される場合もある。また逆に，測光系との同期が容易な光源の開発も試みられている。

この目的に用いられている代表的な時間分解分光測光装置として，流し撮り写真法を用いた2つの例を挙げる。

図10は，発光分光分析用光源の放電間隙中における試料蒸気の状態と発光過程を詳細に追跡するために用いられているもので，高分解でかつ広い波長域をカバーできる。[14] 発光分光分析の基礎データを集めるためには上記の条件は必須となる。流し撮りの掃引方式は分光写真機中のカメラミラーを高速回転させるもので，0.2μsの分解時間で90μs続く現象が1回の掃引で撮影できる。なお，1回の動作で測定できる波長域は1000Å，分解は約1Åである。図11は，AlとCのピン電極間の濃縮火花放電について得られた分光写真のデンシトメータトレースを示している。これはAl電極の近傍からの発光状態であるが，場所を変えて時間分解スペクトルの空間分布を求め，電極物質のサンプリングの状態や，それが放電チャネルを通過する間にどのように励起されるかを克明に観察することができる。[15]

高出力レーザ光を各種の固体試料表面上に集光させた場合に生ずる局所加熱により，試料が蒸発し励起される過程は，マイクロプラズマの解析など基礎的な研究はもち論，レーザマイクロプローブによる発光分光分析の面からも興味があり，高速時間分解分光法が有力な測定手段となる領域の一つである。これらについては既に優れた解説もあるので，[16] ここでは流し撮りで時間分解スペクトルを観測する方法について触れる。[17]

図12において照射源は1MWのQスイッチルビーレーザである。Qスイッチ用回転反射素子は重フリントガラスの平行平面板で，2面のフレネル反射が相強められる条件で25%の反射率を与える。ターゲット上の照射位置の像は，上述のQスイッチガラスブロックと同軸にある回転平面鏡を経て分光写真器の入射スリット上に結ばれ，光点の入射スリット上掃引方式によって流し撮りが行なわれる。この回転鏡は，別の同期用光源と光電検出器との組合せによりレーザフラッシュのためのトリガ信号を発生させる。以上の構成は簡単でしかも正確な同期がとれるという点ですぐれている。掃引速度は0.47mm/μsであり，数百ナノ秒の分解時間が得られる。このようなスリット上光点掃引の方法は，分光系に手を加える必要がないため広く用いられているが，撮影可能な時間範囲が制限される欠点がある。この装置によってAl, Cu, Znやガラス，ルビーなどについて測定を行い，単一レーザパルスで試料の表面近くに多価イオンを含む高温プラズマが発生し，レーザパルスが終った後も数マイクロ秒続くことが観測され，そのスペクトルから詳細な解析がなされている。

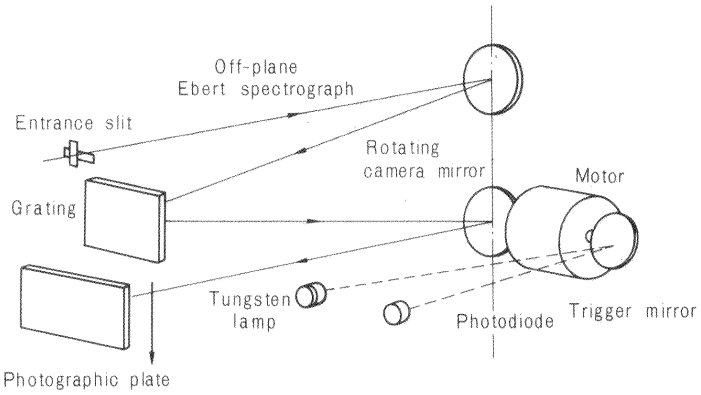


図10 流し写真方式を用いた時間分解分光装置の一例[14]

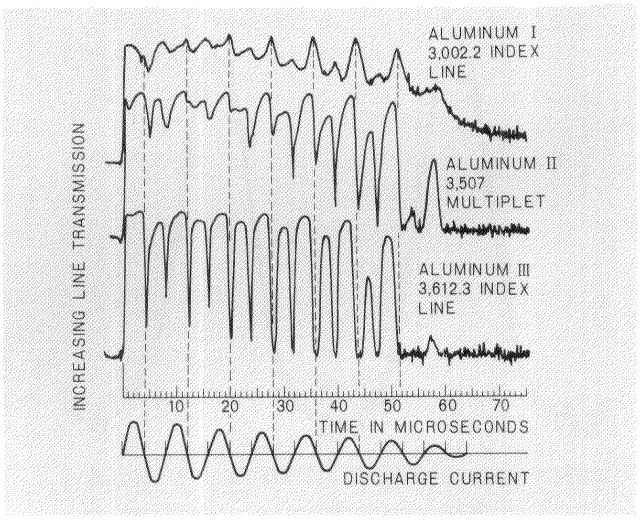


図11 Al-C電極間濃縮火花の時間分解スペクトル写真のデンシトメータトレース[14]

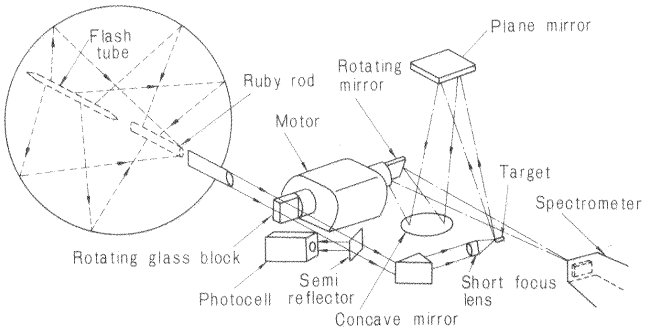


図12 レーザ照射による試料の蒸発励起過程観測装置[17]

5. ピコ秒光パルスの応用

モード同期レーザの出現によってpsパルスの発生が可能となり，"Picosecond Spectroscopy"と称される分野が開けつつある。複雑な分子の高い電子的励起状態や，電子および振動的に励起された状態のエネルギー緩和の時間はpsの領域に入るので，今後ps光パルスを用いて種々の興味ある測定が行われるであろう。

psパルスの代表的な実験例として，アズレン($C_{10}H_8$)の振動レベルの緩和時間の測定がある。[18] 励起は，Nd^{3+}ガラスを用いたモード同期レーザの基本波(9,431cm^{-1})と，それが非線形光学素子KDPを通過したときに出る第2高調波(18,863cm^{-1})で行われる。これらのパルス幅は2psくらいであるが，このような光パルスは光電検出器と電気計測器の組合てで測定することが不可能であり，2光子吸収による「けい光」を利用する。すなわち，一端を反射鏡とした「けい光」セルに上記の両パルス間隔を少し遅らせて同時に入れると，早いほうのパルスが反射してセル中を戻るうちに他と会合して2光子吸収による「けい光」を発するので，そのスポットの大きさからパルス光の幅が求められる。この場合2光子吸収の仮想レベルの寿命はゼロと考えるが，アズレンのように，まず18,863cm^{-1}のパルスでS_1の上の振動レベルv_nに励起されるのに続いて，9,431cm^{-1}で$S_1 \rightarrow S_2$励起が行われて，S_2からのいい光が観測されるものがセル中

にあると，そのスポットの広がりから振動レベルv_nの寿命が直接求まることになる。

図13は，モード同期レーザを用い数ピコ秒の時間分解でレーザフォトリシスの実験を遂行する方法である。[19] レーザからの光を2つに分離し，一方を試料照射用に，また他の方は吸収測定光として用いられる。レーザからのpsパルスのうち吸光測定光路を通るものは，エシエロンで構成された逐次遅延素子によりエシエロンの段数に相当する数をもつ一連のパルス列となり，もとのパルス幅を保ったままで順次セルを通過してカメラに入る。カメラの焦点面上ではこれらのパルス列は空間的に一列に並び，その間隔はパルスの時間間隔に相当する。したがって，**図14**に示すように2 ps程度の分解時間で試料の吸収の時間推移が測定できる。これによりレーザで動作するCS_2のpsカーセルの性能などが正確に測定され，今後の応用が期待される。

このほかps光パルスは，パルス放射線法などにおける吸収測定に有効に用いられており，[20] このときの測定光としてはパルス電子線で生ずる10ps程度のチェレンコフ光が利用される。

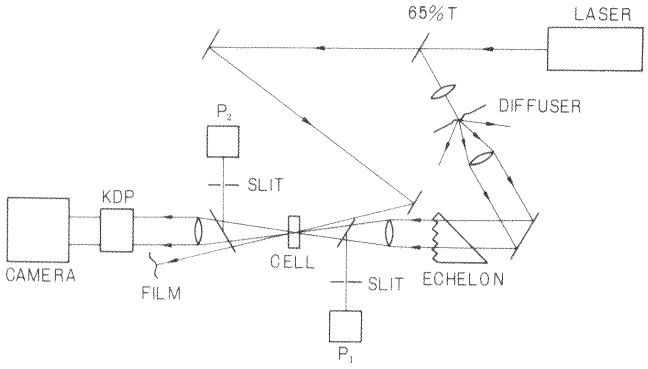


図13　モード同期レーザを光源としたピコ秒領域の高速分光測光系[19]

おわりに

高速分光測光の応用に関して，いくつかの例を重点的に述べた。その利用度は年とともに増加しつつあり，化学反応の追跡という面に限って述べるだけでも容易ではない。特に反応中に生ずる短寿命化学種の定量などは今後に残された課題の一つである。また，容易に広い範囲にわたって波長が変えられるpsパルス光源の出現も近いと思われ，新らしい光検出方式の開発と相まって，psに至る超高速分光測光技術は，これまで手の届かなかった多くの問題を逐次解明していくであろう。

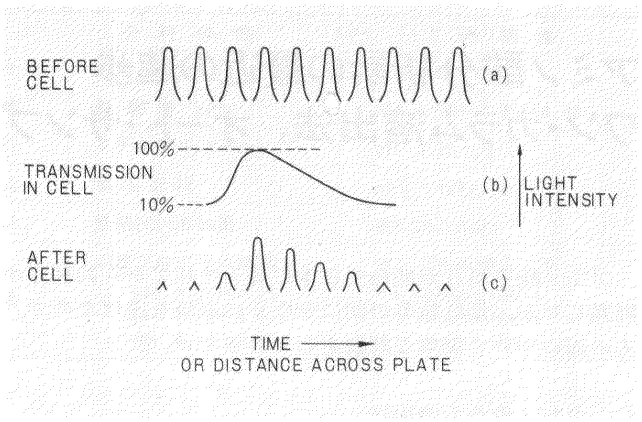


図14　ピコ秒光パルス列による過渡的吸光測定の原理[19]

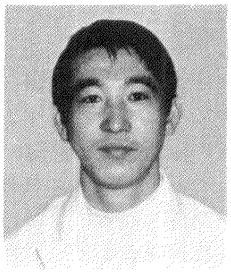
参考分献

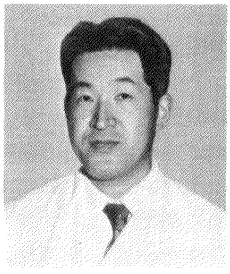
1）南　茂夫：応用物理　36，678(1967).
2）南　茂夫：内田照雄：分光研究　19，187(1970).
3）国分　泱：分光研究　11，147(1963)
4）Studer M.Ch. Wild U.P., Günthard Hs.H.：J. Phys. E, Sci. Instr., 3，847(1972)
5）Bennett R.G.,：Rev. Sci. Instr. 31，1275(1960).
6）Schuyler R., Isenberg I.：Rev. Sci. Instr. 42，813(1971).
7）Sakurai K., Capelle G., Broida H.P.：J. Chem. Phys. 54，1220(1971).
8）Novak J.R., Windsor M.W.：Proc. Roy. Soc. A. 308，95(1968).
9）Hand C.W., Kaufmann P.Z., Hexter R.M.：Appl. Opt, 5，1097(1966).
10）Hexter R.M., Hand C.W.：Appl. Opt. 7，2161(1968)
11）福田国弥，杉山征人：分光研究　20，121(1971).
12）Greig J.R., Cooper J.：Appl. Opt. 7，2166(1968).
13）Peacock N.J., Cooper J., Greig J.R.：Proc. Phys. Soc. 83，803(1964)
14）Walters J.P.,：Anal. Chem. 39，770(1967).
15）Sacks R.D., Walters J.P.：Anal. Chem. 42，61(1970).
16）久保田正明：分光研究　20，241(1971).
17）Archbold E., Harper D.W., Hughes T.P.：Brit. J. Appl. Phys. 15，1321(1964).
18）Rentzepis P.M., Mitschele C.J.：Anal. Chem. 42，No. 14，21A(1970).
19）Topp M.R., Rentzepis P.M., Jones R.P.：J. Appl. Phys. 42，3415(1971).
20）Bronskill M.J., Taylor W.B., Wolfe R.K., Hunt：J.W.：Rev. Sci. Instr. 41，333(1970).

U. D. C. 543. 544. 4. 084-52 : 547. 466. 2

アミノ酸分析計の最近の進歩
ワン・カラム溶出法，オート・サンプラー，積分計について

鈴木 忠直*　　田村真八郎*





アミノ酸分析計が始めて日本に導入されてから約10年が経過したが，最近数年の間にかなりの進歩を遂げたので，その面について簡単な解説をしておきたい。

1. ワン・カラム溶出法

従来のアミノ酸分析計によるアミノ酸の分離には，酸性アミノ酸および中性アミノ酸分離用のカラム（直径9㎜×長さ500㎜）と塩基性アミノ酸分離用のカラム（直径6㎜×長さ100㎜）との2本のカラムを用いていたが，ここ1～2年の間に1本のカラムだけで全アミノ酸を十分に分離分析できるようになった。これをワン・カラム溶出法と呼んでいる。

現在われわれの研究室で使用しているワン・カラム溶出法は溶出液3段階切替方式によるもので，カラムは前記の酸性および中性アミノ酸分離用のもので，カラム温度は55℃で変化させない（**図1**参照）。

溶出液はpH3.25，4.25，4.80の3種類のクエン酸緩衝液を用い，順次切替えてアミノ酸を分離溶出する。第1溶出液（pH3.25）と第2溶出液（pH4.25）とは共に従来法と全く同じであるが，第3溶出液（pH4.80）は研究室で工夫したもので，その調製法を**表1**に示した。

pH3.25，4.25の溶出液で酸性，中性アミノ酸を分離し，次いでpH4.80の溶出液で塩基性アミノ酸を分離溶出したのち，次の試料の分析に移れるように，pH3.25の第1溶出液でカラムを再生する。全体の操作は**表2**に示した。なお，各溶出液の必要量は大体2：1：3くらいである。

図2，**3**，**4**にワン・カラム法のクロマトグラフ例を示した。

ワン・カラム分析法によると1回の試料の添加で蛋白質構成アミノ酸の分離定量ができるので，試料の少ない場合は特に有利である。また今まで分離の困難だった遊離のγ-アミノ酪酸やオルニチンの分離定量も容易にでき，原理的に樹脂の洗じょうの必要がなく，連続的に試料の分析ができる。

なお，従来ワン・カラム法の難点とされていたアンモニアの高原状のピークは，最近では試薬がよくなったせいか，ほとんど経験されない。

KLA-3B形 日立アミノ酸分析計

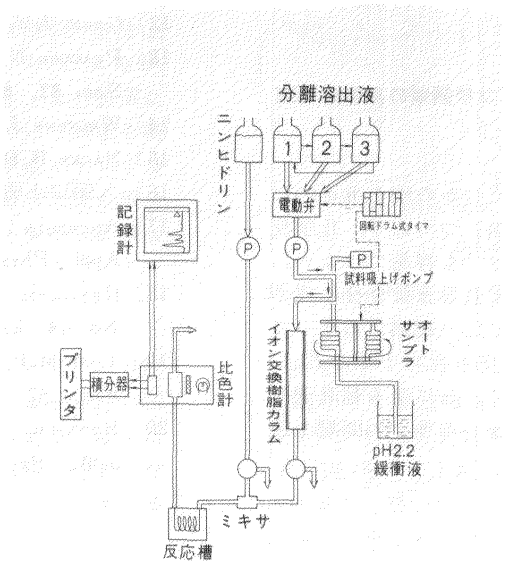


図1 アミノ酸分析計概略図

表1 第3緩衝液の調製

Naの規定度	(N)	1.00
pH調整範囲	(pH)	4.80 ±0.02
全　量	(ℓ)	10
1. 蒸留水	(ℓ)	2
2. クエン酸ソーダ（2分3含水）	(g)	985
3. カプリル酸	(㎖)	5
4. 35%塩酸	(㎖)	236
5. BRIJ-35	(㎖)	40

*農林省 食糧研究所

表2　ワン・カラム法による分析条件

	分析条件	6時間法
1	カラム	9×500mm用カラム
2	分析対象	中，酸，塩基性アミノ酸
3	イオン交換樹脂	球状樹脂　#2612
4	樹脂充てん高さ	520mm
5	分析時間	6h
6	緩衝液流速	60mℓ/h
7	ニンヒドリン流速	30mℓ/h
8	反応時間	115℃，1.88min

	分析条件	6時間法
9	カラム温度	55℃±0.5℃
10	緩衝液　pH	pH 3.25→4.25→4.80
11	エチルアルコール	pH 3.25＋8％
12	加圧抵抗	約8～12kg/cm²
13	最適試料添加量	各0.25μmole
14	切替プログラム時刻	サンプルの導入より
	pH 3.25→4.25	1h 20min±10min
	pH 4.25→4.80	2h 30min±10min
	pH 4.80→3.25	5h 10min±10min

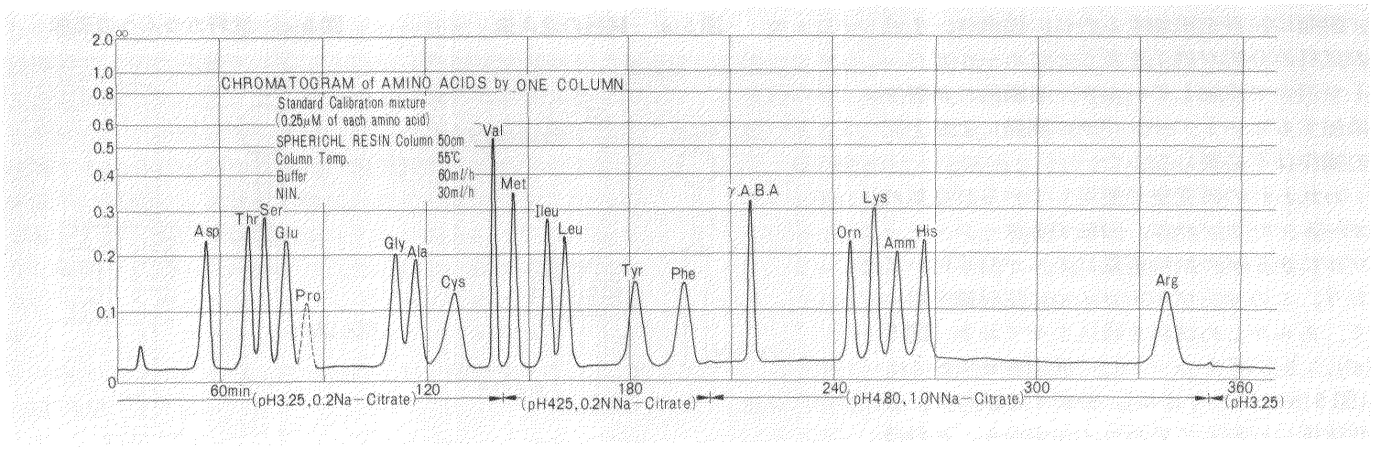


図2　ワン・カラム法による標準アミノ酸の分析例

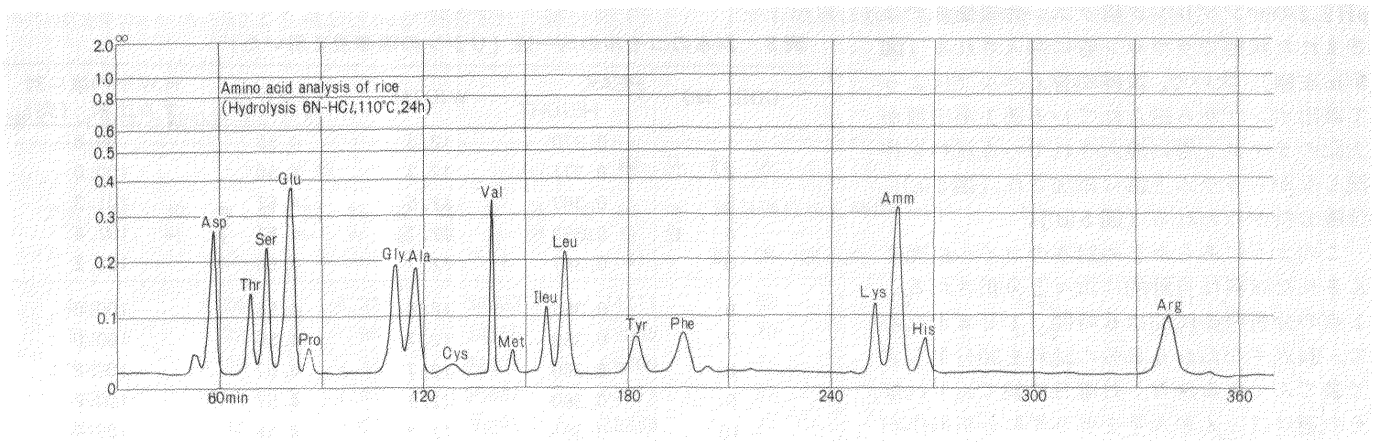


図3　ワン・カラム法による米中のアミノ酸の分析例

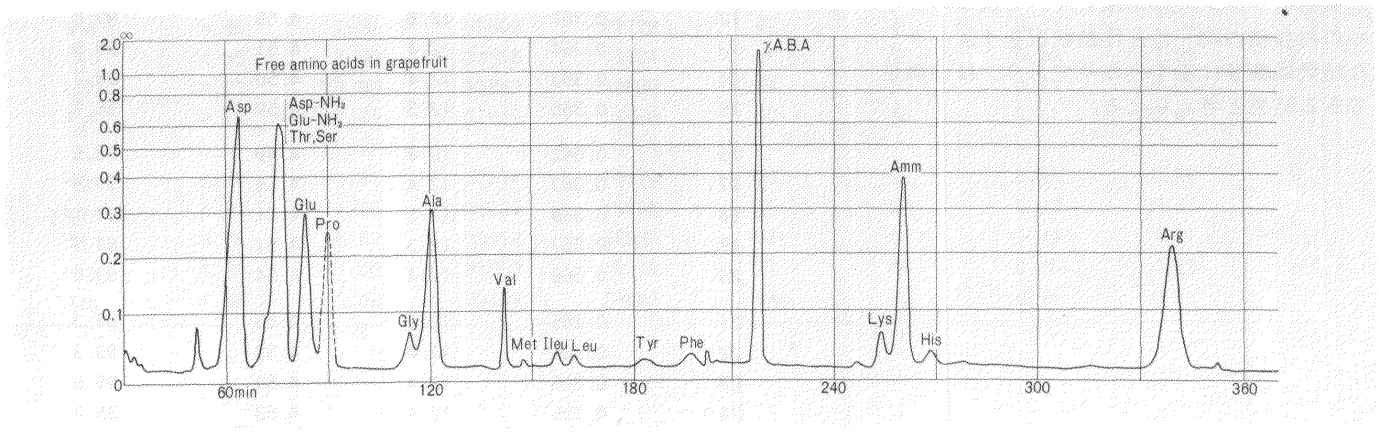
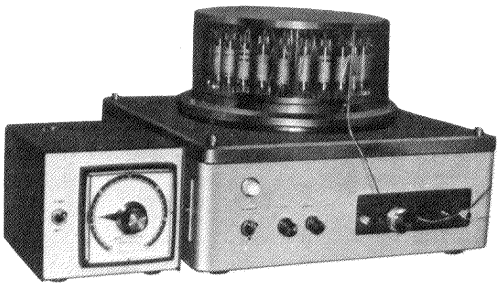


図4　ワン・カラム法によるグレープフルーツ中の遊離アミノ酸の分析例



KLA用 オート・サンプラ

2. オート・サンプラ

樹脂に試料を添加するのに，従来は，1点の試料の分析が終了するごとにホールピペットを用いて添加していたが，自動的に試料を添加するオート・サンプラの開発により上記の操作は不必要になった。

われわれの研究室で使用している日立製のオート・サンプラは，回転するターン・テーブルに0.5 mℓの試料定量コイルが24本付いており，このサンプル・コイルに注射筒を用いて，あらかじめ試料を吸込ませておき〔**図5(a)**〕，0.5 mℓをカットして保持させておく〔**図5(b)**右側のコイル〕。分析する試料は，分析位置に回転して来たコイル中から，試料吸込み用ポンプで吸上げる。すなわち，試料はpH2.2のサンプリング用クエン酸緩衝液ではさまれた状態でテフロン管に導入される〔**図5(b)**左側〕。次いで，流路切替えバルブによって溶出ポンプから送られている第1溶出液が上記のテフロン管に導入されている試料を押流しながらカラム上部に添加され〔**図5(c)**〕，分離分析が行われる〔**図5(d)**〕。

このようにあらかじめ24本のコイルに充てんされた試料は自動的に次々と分析される。1点の分析所要時間は6時間，1日4点なので，24点すなわち6日分の試料を30分足らずで装てんできるから，月曜日に装てんすれば，その週はほとんど人手を要さずに分析操作が全自動的に行われる。

実際にリジンの標準液を用いて24本のコイルの内容積の均一性と作動状況をチェックした結果は**表3**に示すとおりであり，ほぼ満足できる結果と考えられる。

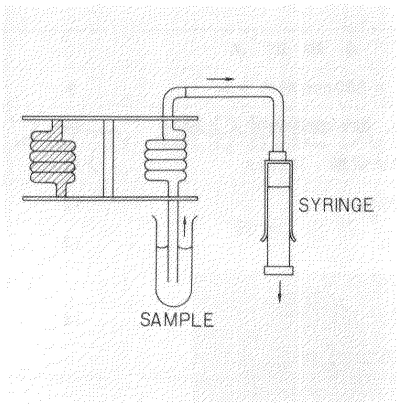


図5(a) 試料の注入法

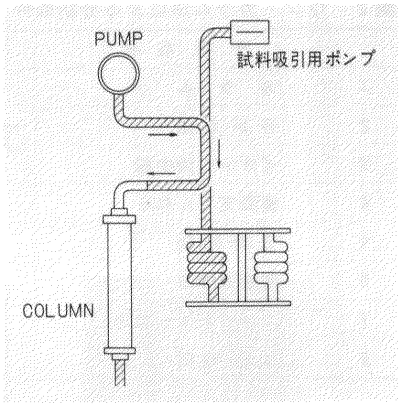


図5(c) 試料カラムへの添加

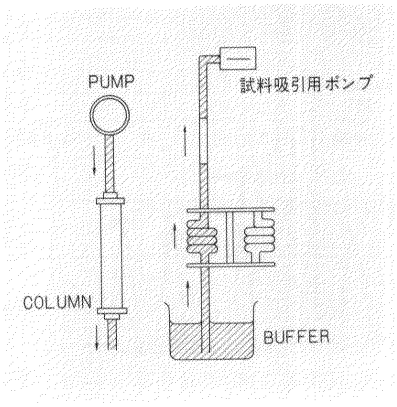


図5(b) 試料の吸引法

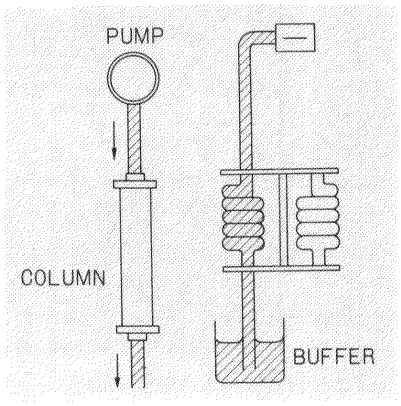


図5(d) 試料分析中の状態

表3 24本のコイルの均一性（リジンの標準液を用いた）

COIL NO	PEAK HEIGHT	WIDTH	HXW	H.W平均値に対する比率（%）
1	0.370	12.3	4.55	99.8
2	0.371	12.3	4.56	100.0
3	0.367	12.6	4.62	101.3
4	0.368	12.7	4.67	102.4
5	0.367	12.7	4.66	102.2
6	0.356	12.8	4.56	100.0
7	0.359	12.7	4.56	100.0
8	0.360	12.7	4.57	100.2
9	0.360	12.7	4.57	100.2
10	0.361	12.7	4.58	100.4
11	0.364	12.6	4.59	100.7
12	0.361	12.6	4.55	99.8
13	0.364	12.4	4.51	98.9
14	0.363	12.4	4.50	98.7
15	0.366	12.3	4.50	98.7
16	0.362	12.4	4.49	98.5
17	0.367	12.4	4.55	99.8
18	0.369	12.5	4.61	101.1
19	0.367	12.3	4.51	98.9
20	0.366	12.4	4.54	99.6
21	0.365	12.4	4.53	99.3
22	0.365	12.4	4.53	99.3
23	0.366	12.4	4.54	99.6
24	0.365	12.4	4.53	99.3
		H.W平均値	4.56	100.0

日立KLA用 積分計

3. 積 分 計

以上に述べてきたワン・カラム溶出法とオート・サンプラの結合により，1週間の無人運転が可能となり，多数の試料が連続的に分析されるようになったが，クロマトグラムからのピークの大きさの読取りが全体のネックとなるにいたった。この点に関しては，ピークの大きさを自動的に積算する積分計が開発された。積分計は判断能力をもつ小形電子計算機で，連続する数個の打点の高さを常に記憶しており，打点が次々に高くなって行く場合にピークの始まりと判断し，ピークの始まり以前の打点の高さの記憶からベースラインの高さを決め，ベースラインをこえる高さを積分して行き，打点の高さがベースラインの高さまで下がった所で1つのピークの積分を終了し，積分値をディジタルにプリントする。

また，積分を行っていないときは常時ベースラインの補正を行い，ピークの始まりと終りには，レコーダ上のチャート用紙にマーカーにより積分区間が明示され，積分終了の時間（これはピーク位置を示すものであるから，アミノ酸の種類を示す最も重要な情報である）は積分値とともに印字記録する。

ピークの分離率の低い場合には，ピークとピークの間の谷で1度計算を終了し，次にベースラインの補正をせずに次のピークの計算をする必要があるので，そのために積分値を途中で印字させる。この場合には，積分終了前に次の上がりを検知すると，ゲートを閉じる信号を出さずに，マーカー信号および積分値のリセット信号を出す。ベースラインの値は，積分終了の指令が出ない間は初期のベースラインの値を保持し，次のピークの積分は前のベースラインを基準に計算を行う。

表4は米の加水分解物の各アミノ酸の量を従来のHW値法によりチャート用紙から計算した数値と，チャート用紙を用いずに積分計で打出された数値から計算した結果の比較であるが，十分満足できる結果となっている。したがって，蛋白質の加水分解物を分析する場合，チャート用紙を見る必要はほとんどなくなった（ただし，プロリンについては不十分）。しかし，遊離のアミノ酸を測定する場合には，ピーク数も多くなり，分離も不完全な場合が生ずるので，なおチャート用紙との照合が必要である。

以上アミノ酸分析計の最近の進歩について解説したが，最新の情報によると，薬品メーカーの側で，ニンヒドリン試薬溶液およびクエン酸緩衝液を調製して販売する準備をしているとのことなので，近い将来アミノ酸分析計が誰にでも簡単に扱えるものになることを期待している。

表4　H.W法と積分計法の比較

アミノ酸	H．W法		積分計法				b/a	d/c
	標準液 H．W値 (a)	試料液 H．W値 (b)	標準液 積分値 (c)	試料液 積分値 (d)	積分値打出し時間(min) 標準液	積分値打出し時間(min) 試料液		
Asp	4.24	4.32	34003	34211	59	59	1.02	1.01
Thr	4.22	1.96	34366	16065	70	69	0.46	0.47
Ser	4.29	3.37	34407	26769	75	74	0.79	0.78
Glu	4.60	7.95	36682	62377	82	82	1.73	1.70
Gly	4.42	4.05	36225	33888	14	12	0.92	0.94
Ala	4.54	4.21	34778	32785	21	20	0.93	0.94
Val	4.45	2.81	35506	22729	42	40	0.63	0.64
Ileu	4.39	1.68	34858	13424	58	56	0.38	0.39
Leu	4.29	3.92	33683	30600	64	63	0.91	0.91
Tyr	4.14	1.71	32226	13320	87	85	0.41	0.41
Phe	4.20	1.93	32274	14914	00	99	0.46	0.46
Lys	4.91	1.86	39229	15249	55	53	0.38	0.39
Amm	3.85	6.67	30712	52380	62	61	1.73	1.71
His	4.34	1.08	35963	9110	71	69	0.25	0.25
Arg	4.16	3.08	33132	24897	44	43	0.74	0.75

U. D. C. 543. 544. 4 : 541. 694
546. 221. 1＋547. 269. 1＋547. 279. 1

炎光光度検出器(FPD)を用いた悪臭物質の測定

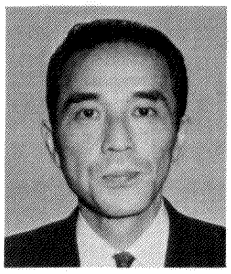
色摩 信義* 石黒 辰吉**

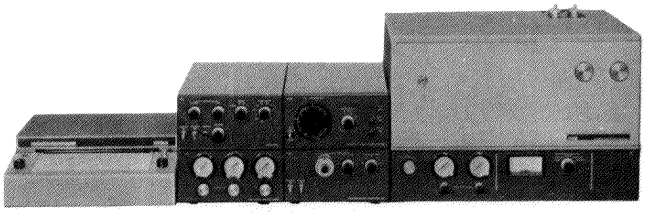
1. はじめに

最近問題となっている悪臭公害は不快感により，ひどい場合は嘔吐を催したり，食物がのどを通らないようなこともあるので，何らかの科学的な方法で悪臭物質を検知・分析して，これら悪臭の原因物質の成分の規制に役立てることが強く望まれている。しかし，臭覚には個人差があり，また気温，湿度，風向などの環境による差異も大きい。また一般ににおいとして存在する化学成分の量は大気中に極めて微量に存在する場合がほとんどなので，悪臭成分を変質することなく捕集し分析するのは非常にむずかしい問題となっている。ところで，これらの悪臭を伴う物質のうち，特に硫黄分を含有する悪臭成分には，ガスクロマトグラフの検出器として炎光光度検出器(Flame Photometric Detector，以下「FPD」という）を用いると高感度の分析ができるので注目されている。ここではFPDを用いた硫黄分を含有する悪臭成分の分析に関して述べる。

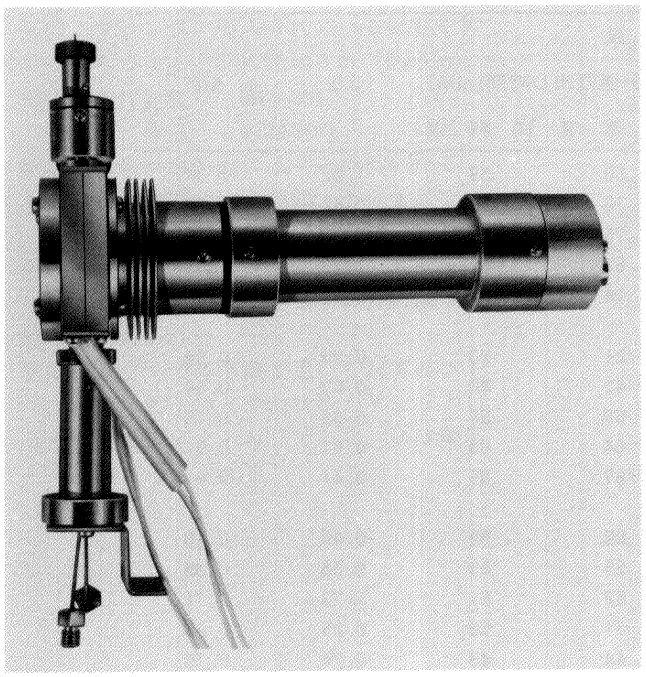
2. 悪臭成分について

悪臭をもつ物質としては硫黄化合物，窒素化合物，脂肪族化合物，炭化水素などがあげられるが，それらの物質名を**表1**に示す[1]。これらの悪臭成分は，人間がにおいとして感じることのできる最小の濃度，すなわち閾値(いきち)が物質ごとに異なる。特に，硫黄化合物について閾値を示すと**表2**のようになる。文献により若干の差異がある[2]が，一般に硫化水素，メルカプタン類，サルファイド類が低い閾値を示している。また，悪臭成分を発生する可能性の多い事業所としては，魚腸骨処理工場，獣骨処理工場，羽毛処理工場，クラフトパルプ工場，石油精製工場などがあげられる。





063形 日立ガスクロマトグラフ



日立ガスクロマトグラフ用炎光光度検出器（FPD）

表1 悪臭物質

悪臭物質名		臭いの性質
(1) 硫黄化合物	メチルメルカプタン	腐ったたまねぎ臭
	エチルメルカプタン	腐ったキャベツ臭
	ジメチルサルファイド	腐ったキャベツ臭
	ジエチルサルファイド	にんにく臭
	硫化水素	腐った卵臭
(2) 窒素化合物	メチルアミン	生魚臭
	エチルアミン	アンモニア臭
	トリメチルアミン	腐魚臭
	アンモニア	刺激臭
(3) 炭化水素	ブチレン	オレフィン臭
(4) 脂肪族化合物	酪酸	汗の臭
	アセトン	汗の臭
	アクロレイン	刺激臭

備考 上表に記載した物質は悪臭防止法の規制対象悪臭物質（案）であるが，このほかにも，インドール，スカトール，ピリジンなど代表的な悪臭物質があり，これらも規制の対象に加える必要があるのではないかという意見もあり，逆に規制対象物質を硫化水素，メチルメルカプタン，ジメチルサルファイド，トリメチルアミン，アンモニア，酪酸，アクロレインだけに限ったほうがよくはないかという意見もある。

*日立製作所 那珂工場 光装部 **東京都公害研究所 大気部，主任研究員

表2　硫黄悪臭成分の認知限界濃度（閾値）

物　質　名		認知限界濃度(ppm)
メチルメルカプタン	$〔CH_3SH〕$	0.00099～0.041
エチルメルカプタン	$〔C_2H_5SH〕$	0.000016～0.014
ジメチルサルファイド	$〔(CH_3)_2S〕$	0.001～0.2
ジエチルサルファイド	$〔(C_2H_5)_2S〕$	0.003～0.0059
硫化水素	$〔H_2S〕$	0.00047～0.13
（参考成分）		
亜硫酸ガス	$〔SO_2〕$	0.03～3.0

3．FPDの悪臭汚染成分の測定における有効性

臭気を測定する方法としては，人間の嗅覚による官能試験のほかにガスクロマトグラフによる方法がある。ガスクロマトグラフの検出器として一般的な水素炎イオン化検出器（FID）を用いる場合は，FIDの最高感度は10^{-9}g程度なので，分子量224の有機化合物では，5㎖の空気中20ppbの濃度の検出ができるにとどまる。しかし，**表2**に示すように種々の悪臭物質の認知限界濃度はこれより低いものが多いので，正確な測定値を得るために一度に多量の空気を濃縮してFID付きガスクロマトグラフにかける方法がとられてきた[3]。ところが，大気中には多くの水および炭酸ガスが含まれており，これらを除くためにフィルタを通して試料空気を冷却捕集する必要があるが，そのフィルタ部分で被検出成分の一部が吸着される可能性がある。また，FIDは有機物質に良好な感度をもつので，多数のピークがクロマトグラフ上に表われ硫黄成分の同定が困難となり，加えて，濃縮装置そのものの操作もむずかしい。しかるに，FPDは次のような特長をもち，硫黄成分を含む悪臭物質の同定に非常に有効である。

(1)　硫黄成分に特有の感度を示し，他の炭化水素との選択比は10^5程度である。

(2)　硫黄成分に高感度であり，およそ10^{-10}gの最高検出感度をもっている。

FPDを用いれば，大気中に数ppb程度存在する硫黄化合物を直接注入により検知することができ，また他の炭化水素をほとんど感じないため，硫黄成分だけのピークがクロマトグラフとして現れ，同定が容易である。

4．FPDの構造および動作原理

図1にFPDの構造を，また，**図2**にガスクロマトグラフにFPDをセットした図を示す。**図1**で注入口より注入された試料はガスクロマトグラフのカラムにより成分ごとに分離され，多量の水素ガスと混合されてFPDのノズルより噴出する。ノズルの中心部から窒素と酸素を混合したものが噴出し，点火コイルにより点火される。そのとき試料は水素雰囲気中で還元，燃焼をし，試料特有の光を放出する。その光を光電子増倍管（フォトマルチプライヤ）で受けて増幅し記録するが，硫黄化合物の場合は394nm，燐化合物の場合は526nmの狭帯域透過フィルタ（干渉フィルタ）を通して硫黄（燐）の分子発光スペクトルだけを検出し，選択性をもたせている。硫黄の場合，その発光メカニズムはおよそ次のようであると推測される。

$$2(R-S-R') \rightarrow S_2 + 2(R-R')$$

$$S_2 + H-H \rightarrow S_2^* + H_2$$

$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu$$

すなわち，硫黄化合物が水素により還元作用を受けて硫黄分子となり，熱的に励起された水素からエネルギーを受けて励起された硫黄分子となり，これがグラウンドステートに戻るときに分子発光をするものと推測される。**表3**に硫黄分子の発光スペクトルを示す[4]。

FPDが硫黄に高い選択性をもつのは，還元燃焼をさせることと光学フィルタにより硫黄の分子スペクトルだけを検出していることによる。FPDは**図1**に示すように感度は悪いが，FIDとしての信号もとれるので，炭化水素類のモニタとして使える。

FPDの操作方法を**図2**で説明する。まず，すべての系の電気系統にスイッチを入れ，ガスを流す。ガスクロマトグラフを測定温度にセットし，⑥のつまみにより水素，窒素，酸素の流量を調節する。これらのガスによるFPDの硫黄成分に対する感度の変化を**図3**(a)(b)(c)に示す。すなわち，水素は60～80㎖/min，酸素は15㎖/min，窒素とキャリヤガス（窒素）の合計は50㎖/min程度の流量が最適である。次に⑥に付いている水素コックをOFFにして水素を止め，15～20s待ってから⑦に付いている点火ボタンを押し，点火コイルが3～4sで赤熱されてから水素コックを開くと，小さな破裂音がしてFPDが点火されたのがわかる。この

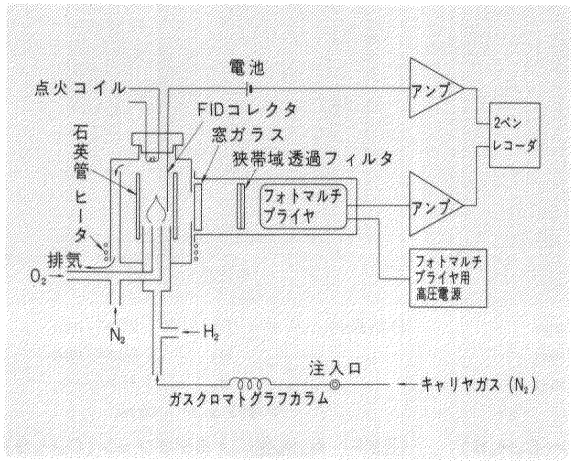
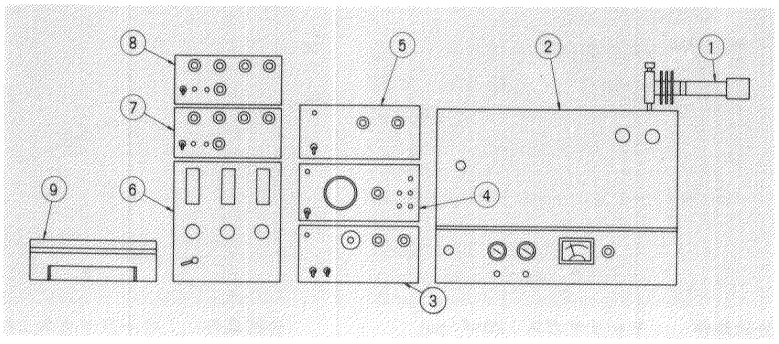


図1　FPDとその流路，電気系



①	FPD本体	②	ガスクロマトグラフ	③	温度制御パネル
④	温度プログラマ	⑤	FPD電源	⑥	流量調節器
⑦	FPDアンプ	⑧	FIDアンプ	⑨	2ペンレコーダ

図2　FPD付き日立063ガスクロマトグラフの配置

状態で出力信号が記録計上で安定したのを確かめ，試料を注入する。大気を直接注入するには5㎖程度の注入器を用いるとよい。

5．ＦＰＤによる悪臭の原因物質の測定例

硫黄成分を含む悪臭を発生する可能性をもった事業所・工場のうち測定のむずかしいとされている魚腸骨処理工場（化製場の一種）の臭気をＦＰＤ付きガスクロマトグラフにより測定した例を示す。**図4**は東京都内のある魚腸骨処理工場（Ｋ飼料工場）のフローシートである。魚腸骨処理工場とは，魚屋などで排出される魚の内臓，頭，骨などを煮沸，粉砕，乾燥して魚粕や魚油などの製品を作る工場で，魚粕は家畜の飼料として利用される。これを**図4**のⒶ，Ⓑの地点で測定した結果を**図5(a)(b)**に示す。

試料のサンプリング方法としては次のような方法がある。

(1) 試料を大形注入器またはマイラバッグなどに採取し，それを直接ガスクロマトグラフに注入する。

(2) 試料を冷媒で冷却したＵ字管に0.1～1ℓポンプで送込み，Ｕ字管をガスクロマトグラフに取付けて，Ｕ字管に巻いたヒータにより温度を上げて成分を送込む。

(3) 試料を水銀化合物に反応させ，その溶液に酸を加えて濃縮捕集された試料をガスとして発生させ，ガスクロマトグラフに送込む。

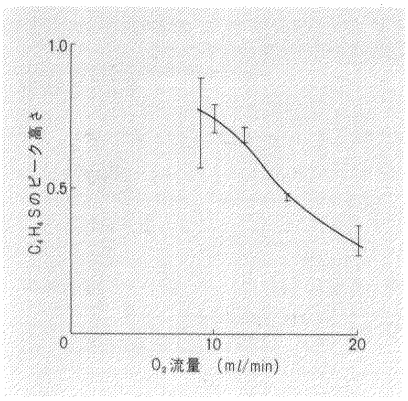
(4) 試料をドライアイス－エタノールで冷却したＵ字管（Ｃ-22を充てん）に導き，Ｃ-22に吸着させる。これを別の冷却した容器に移して，均一に振りまぜた後，少量を小形のテフロン製Ｌ字管などに充てんし，これを分離カラムの先端に装着してキャリヤガスにより送込む[2]。

(5) 試料中の炭酸ガスをソーダライムで除き，無水炭酸カリウムで水分を除去した試料空気を液体酸素で冷却したＣ-22に冷却捕集し，Ｃ-22の入った大形Ｕ字管を加熱し，分離カラムの前端に装着した小形ＧＣ試料管を冷却することによって移し変える[3]。

このうち，われわれは(1)の方法を採用した。すなわち，ポンプによって2～5ℓ程度の容量をもつマイラバッグに臭気をもった大気を詰めて膨らまし，これを実験室に持帰って，この袋から注入器で5㎖抜取り，ＦＰＤ付きガスクロマトグラフに直接注入する方法をとった。**図5(a)**で示されるようにクロマトグラフの主ピークは亜硫酸ガスであるが，これは乾燥が熱風直火方式であるため，重油の燃焼排ガスとしての亜硫酸ガスが含まれているためと思われる。**図5(b)**では硫化水素とメチルメルカプタンが主ピークとなっているが，**表2**に示されるように亜硫酸ガスが刺激臭で閾値が大きいのに比べ，硫化水素やメチルメルカプタンは嫌悪性が強く閾値も小さい。実際に**図4**のⒶでのにおいは刺激臭がかすかにする程度であったが，Ⓑではかなり強い悪臭であった。**図6**は東京都・東墨田にできた最新の魚腸骨処理工場のフローシートで，完全密閉形，フルーガスによる間接加熱で脱臭対策が施されている[5]。この工場でⒶ～Ⓖの地点でサンプリングしたデータを**図7**～**図13**に示す。**図7**のⒶ点の原料選別所では相当の悪臭があるが，ならし運転でありこれだけでは評価はできない。メチルメルカプタンの高いピークが出ているが，大気中に放出されるガスのパタンは**図13**に示すようにほとんど硫黄成分のピークがない。サンプリングは200㎖の大形注入器によるもので，シリンダを10回程度前後にいっぱいに動かした後，最後の吸入で採取したものである。サンプリング後注入口にシリコンゴムのセプタムを取付け，実験室に持帰って5㎖注入器により大形注入器から抜取ったガスを5㎖直接注入して得

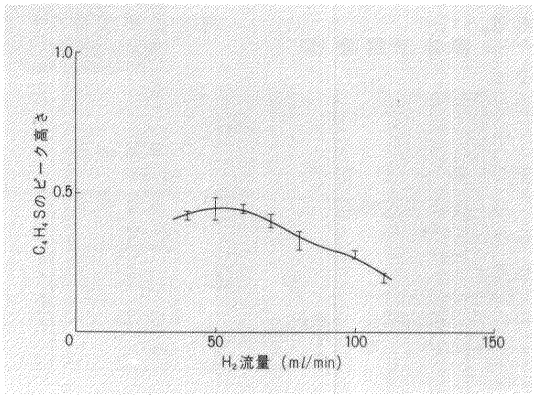
表3　硫黄分子の発光スペクトル

波長λ（Å）	強度（I）	振動エネルギー準位	
		v'	v'
4310.8	6	1	13
4274.2	3	0	12
4193.6	6	1	12
4157.0	5	0	11
4080.8	3	1	11
4045.6	6	0	10
3938.9	6	0	9
3909.4	1	2	10
3837.1	6	0	8
3739.8	6	0	7
3677.4	3	1	7
3645.0	5	0	6
3587.2	5	1	6



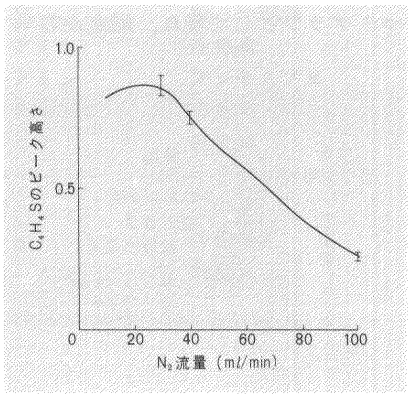
分析条件　キャリヤガス：20㎖/min
N_2　：60㎖/min
H_2　：60㎖/mim
チオフェン　10ng

図3(a)　O_2流量によるチオフェン（C_4H_4S）のピーク高さ



分析条件　キャリヤガス：20㎖/min
N_2　：60㎖/min
O_2　：15㎖/min
チオフェン　10ng

図3(b)　H_2流量によるチオフェン（C_4H_4S）のピーク高さ



分析条件　キャリヤガス：20㎖/min
H_2　：60㎖/min
O_2　：15㎖/min
チオフェン　10ng

図3(c)　N_2流量によるチオフェン（C_4H_4S）のピーク高さ

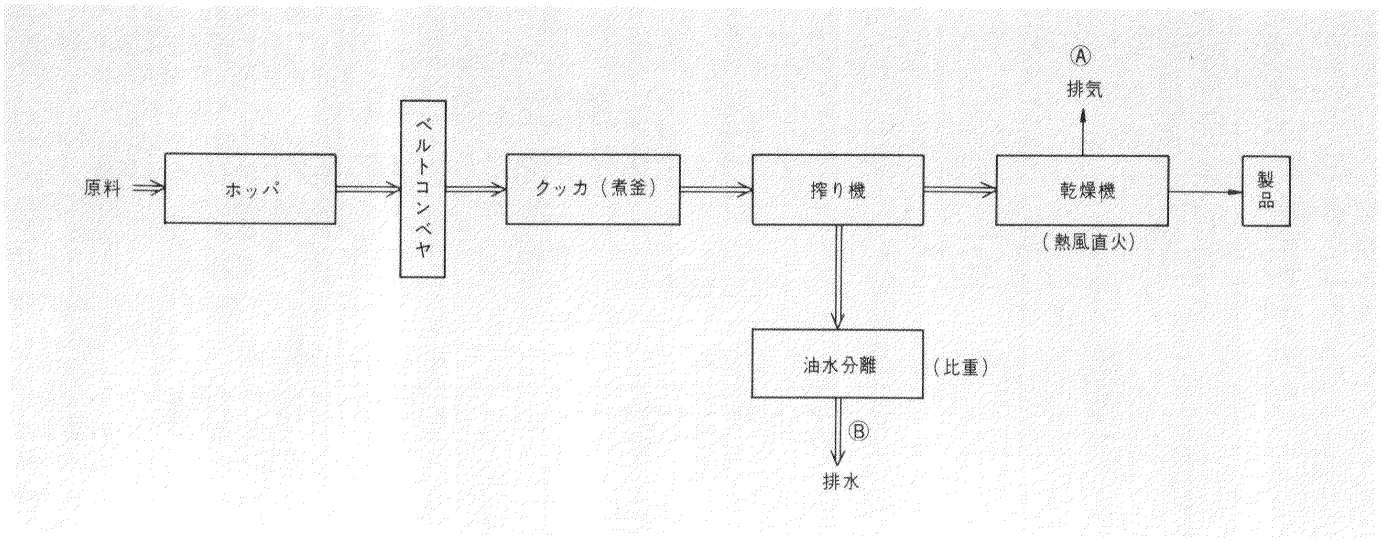


図4　魚腸骨処理工場（K飼料工場）フローシート

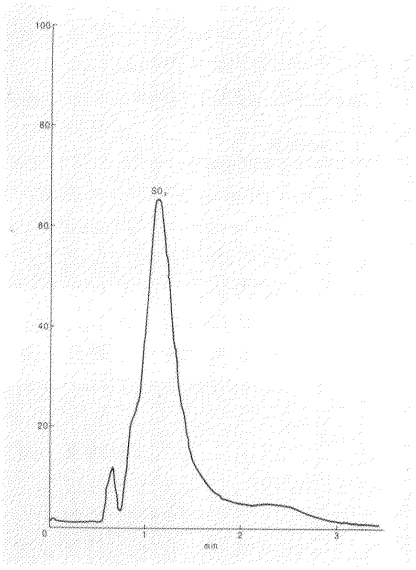


図5(a)

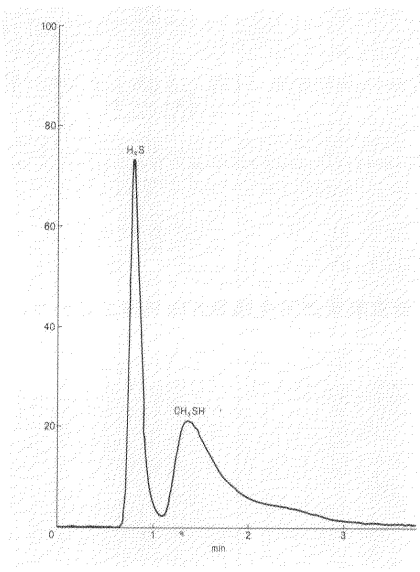


図5(b)

図5(a)　魚腸骨処理工場乾燥排気 5 mℓ（図4Ⓐ地点で測定）

分析条件

COLUMN：Polyphenylether　5％
FEP 7 m　30°C
CARRIER GAS：50mℓ/min, H_2：80mℓ/min,
O_2：15mℓ/min, N_2：20mℓ/min
PHOTOMUL：790V
ATTENUATION：64×10^2
INSTRUMENT：063

図5(b)　油成分蒸発雰囲気 5 mℓ（図4Ⓑ地点で測定）

分析条件

COLUMN：Polyphenylether　5％
FEP 7 m　30°C
CARRIER GAS：50mℓ/min, H_2：80min,
O_2：15mℓmin, N_2：20mℓ/min
PHOTOMUL：790V
ATTENUATION：128×10^3
INSTRUMENT：063

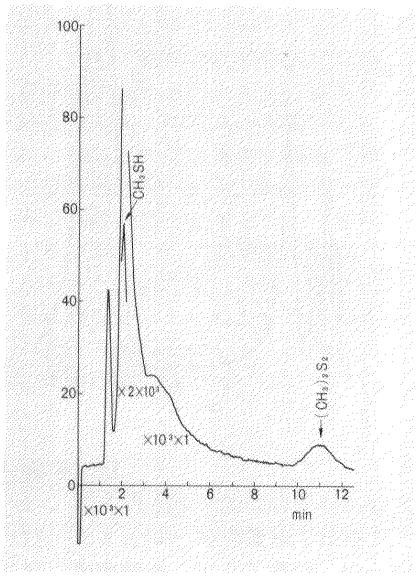


図 7

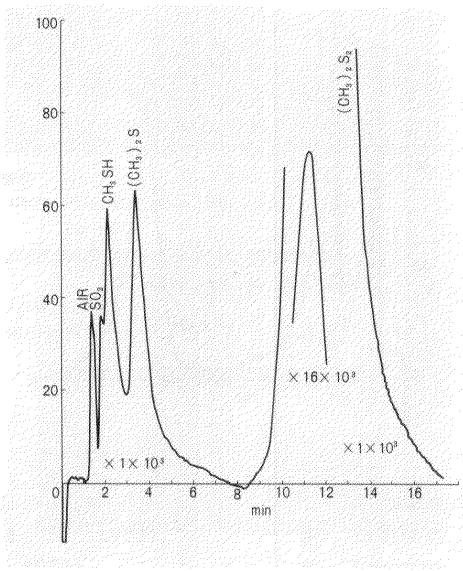


図 8

図7　図6のⒶ原料選別所の雰囲気
図8　図6のⒷクッカ前中間ホッパ

分析条件

COLUMN：Polyphenylether　5％
FEP 7 m　100°C
CARRIER GAS：28mℓ/min, H_2：80mℓ/min,
O_2：15mℓ/min, N_2：50mℓ/min
PHOTOMUL：790V
INSTRUMENT：063

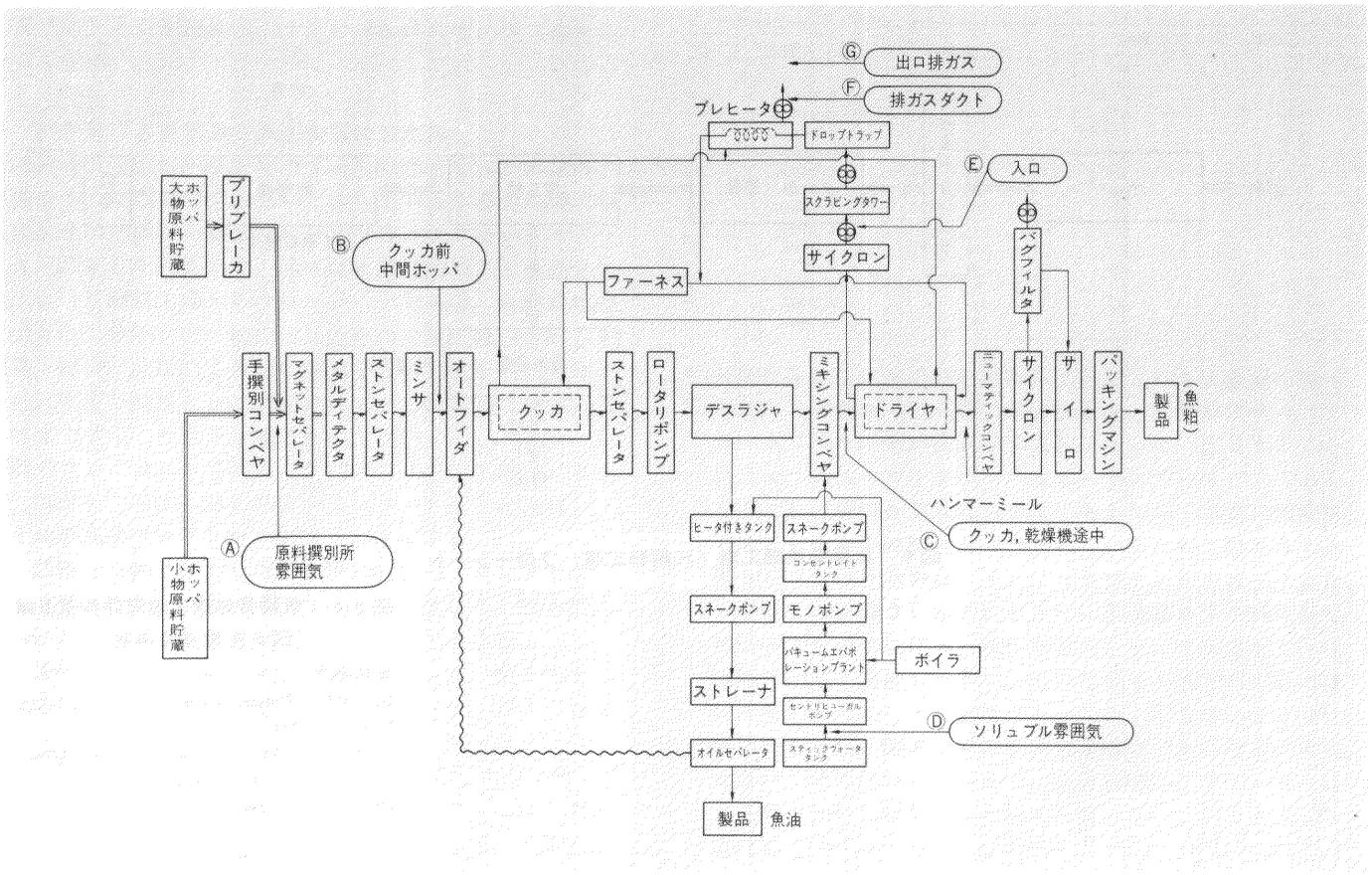
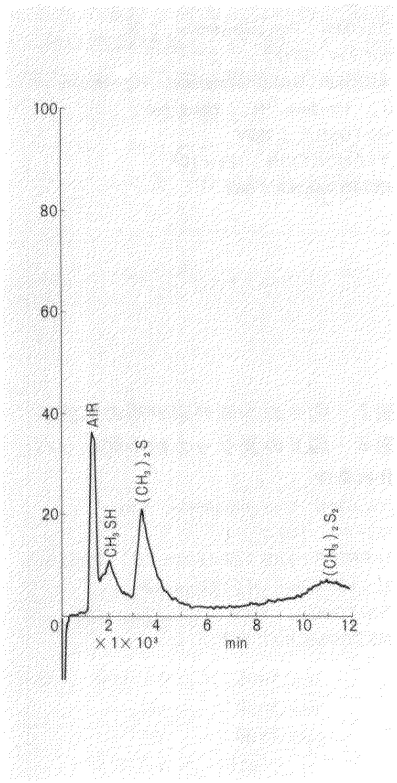


図6　東京都東墨田魚腸骨共同処理工場のフローシート



分析条件：以後図7と同じ

図9　図6のⒸクッカ，乾燥機途中

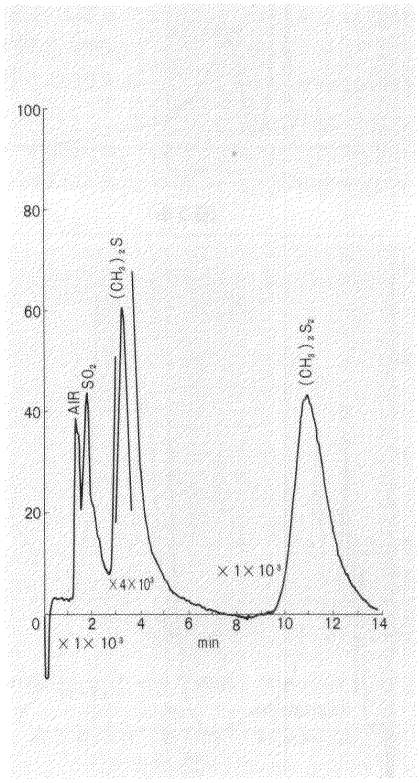


図10　図6のⒹソリュブル雰囲気

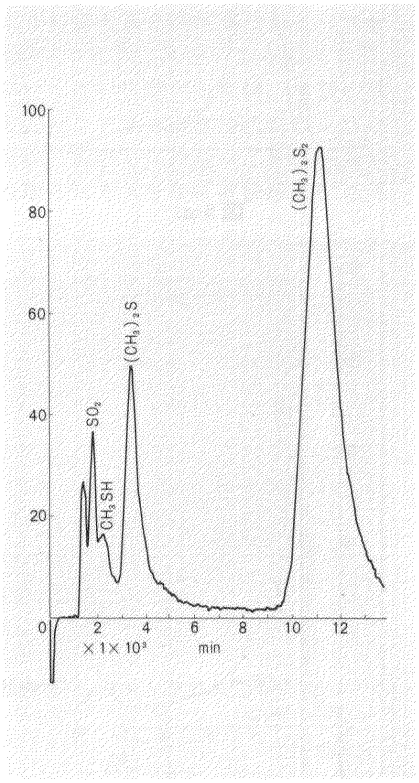


図11　図6のⒺ入口

たデータである。なお，**図7**のⒶ点の臭気は，工場外ではにおわない。一般の魚腸骨工場で悪臭ポテンシャルの最も大きいといわれる乾燥排気は**図12**のⒻと**図13**のⒼである。参考までに水洗塔入口（燃焼脱臭前）のものは**図11**Ⓔであるが，空気希釈法（無臭室法，公研式法）による臭気濃度は，入口が10,000，出口は100以下で，すばらしい脱臭効率をもっているプラントである。

またパルプ工場での測定例を**図15**と**図16**に示す。**図15**はパルプ工場の回収ボイラのガスを大型注入器にサンプリングしたもの0.5mℓを直接注入したデータであり，**図16**はこのパルプ工場のある市内の雰囲気100mℓを低温濃縮して分析したデータである。

これらの分析で用いたカラムは

(1)　カラム材質：FEP，内径3mm，長さ7m

(2)　カラム材：Polyphenylether 5wt%＋H_3PO_4 0.05 wt% on Flusin T40～60mesh

である[6]。硫黄標準物質によるこのカラムを用いた分離例を**図14**に示す。（これらは1971年12月16日採取，分析した例である。この工場はホールミールを作っている。）

6．おわりに

以上述べたように，悪臭成分のうち硫黄成分を主体とする悪臭に関しては，FPDを検出器として用いたガスクロマトグラフによる分析が現時点で最良の分析法と思われる。

しかし，悪臭の計測手法には現在確立されたものがなく，さらに地道な実験の積重ねが必要であり，特に官能試験による臭気濃度と機器分析の結付きから，測定値が悪臭公害の評価としてどういう意味をもつかについての研究が大切であろうと思われる。最後に数々の有意義な助言をいただいた労衛研の松下秀鶴博士に心から感謝いたします。

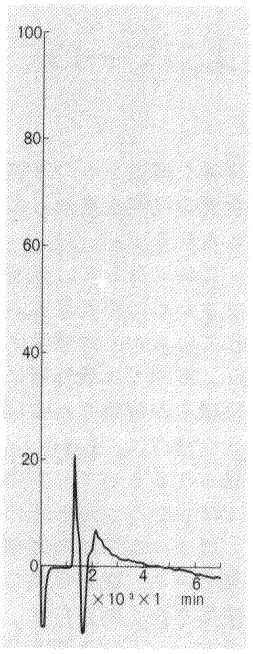


図12　図6Ⓕ排気ガスダクト

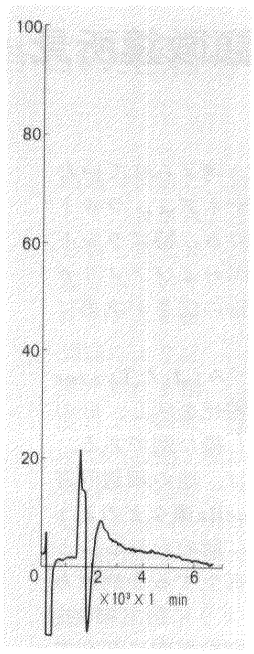


図13　図6Ⓖ出口排気ガス

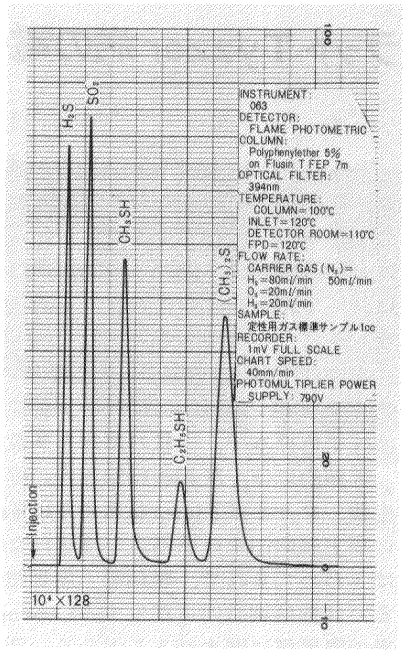
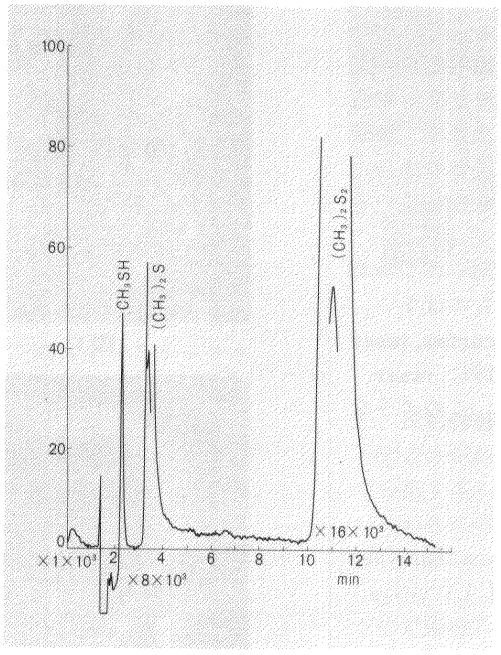


図14　硫黄成分のクロマトグラム



分析条件

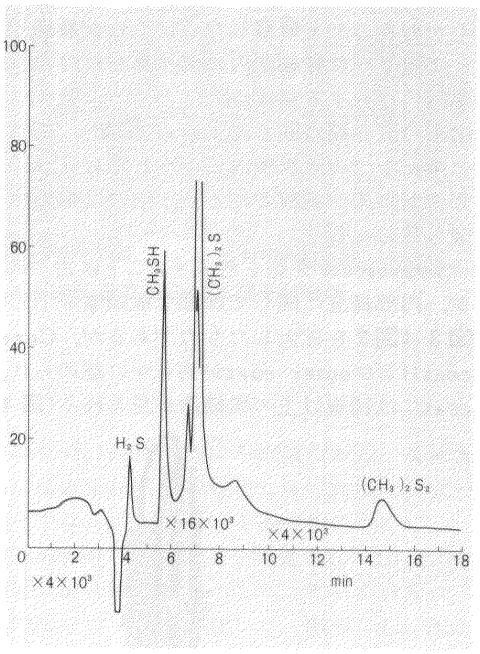
COLUMN: Polyphenylether 5% FEP 7m 100℃

CARRIER GAS: 40mℓ/min, H_2: 80mℓ/min, O_2: 15mℓ/min, N_2: 20mℓ/min

PHOTOMUL: 790V

INSTRUMENT: 063

図15　クラフトパルプ回収ボイラ内のガス



分析条件は図7と同じ

図16　クラフトパルプ工場付近の大気（100mℓ 低温濃縮）

参考文献

1)　悪臭防止法の規制対象悪臭物質（案）

2)　たとえば，馬場義雄：公害**5**，No. 4，21（1970）

3)　加藤龍夫：安全工学**10**，No. 2，97（1971）

4)　PEARSE, R. W. B., GAYDON, A. G.: The Identification of Molecular Spectra, Chapman & Hall LTD. P.266

5)　石黒辰吉：悪臭の研究，**1**，No. 3，54（1971）

6)　STEVENS, R. K., *et al* Anal. Chem. **43**, No. 7, 827 (1971)

U. D. C. 616. 981. 5～076 : 576. 851. 5. 086. 3

ラットTyzzer病の電子顕微鏡所見

倉科 宏彰*

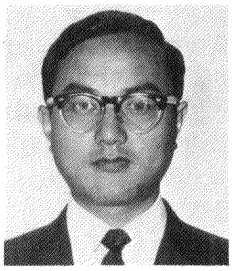
Tyzzer病は，従来マウス固有の感染症と考えられていたが，近年マウスのみならず，ウサギ，スナネズミ，ラットおよびサルにも存在することが知られている。特にラットにおける本病は，最近1年間の間にわが国およびアメリカにおいて相次いで報告され，その宿主動物の広さが次第に明らかにされつつある。

本例は，本年3月某ラット繁殖コロニーでみられたTyzzer病感染症で，肉眼的には肝に多発性巣状壊死を示し，肝の塗抹染色標本で，桿状の菌体を多数検出し得た例である。

電顕的には，肝細胞細胞質内の桿菌体は，他の細胞内寄生菌，たとえばListeria菌またはSalmonella菌などのように宿主細胞由来の膜構造に囲まれた腔内に認められることはきわめてまれで，腸粘膜上皮細胞内に寄生する赤痢菌あるいは神経細胞内に寄生するLeprae菌のように宿主細胞由来の限界膜に囲まれることなく，肝細胞細胞質内に存在する(**図1**)。この写真は，菌の輪切りが観察され，周毛性の鞭毛が検出できるが，このように肝細胞内のTyzzer菌に鞭毛があることを観察したのはこれが最初である。

このような肝細胞内の菌の存在に対し，細網内皮系の細胞内に存在する菌体は，ほとんどの場合，明瞭な宿主細胞由来の限界膜に囲まれている(**図2**)。この写真では，数個の菌が1つの限界膜内に存在しており，ほとんどの場合，芽胞型の菌が観察されるが，中には栄養型と共存している像も見られる。

Tyzzer菌が芽胞を形成することは古くから知られていたが，内部構造に関して詳細な電顕像を示したものはない。**図3**は**図2**を拡大したものであるが，Core, cortex, inner coatおよびouter coatが明らかに認められ，特に inner coatには10層以上の膜構造が見られる(**図4**)。このような複雑な構造をもつ芽胞型は，疫学上重要な役割を果たしているものと考えられる。



これに反して，栄養型は in vitro できわめて不安定であることは知られているが，形態学的には脆弱であり，電顕では最外層にbridge layer様構造が観察される(**図5**)。このような構造は，Listeria monocytogenesではcell wall下に見られるもので，本菌の脆弱性を示す形態学的所見の1つではなかろうかと思われる。

以上の本菌体の微細形態に関する所見はすべて新たな知見であり，観察に供したHU-12形日立高性能電子顕微鏡の使用を快く勧められ，ご協力くださった日立製作所技術員の方々および日製産業(株)船岡氏に心から感謝する。

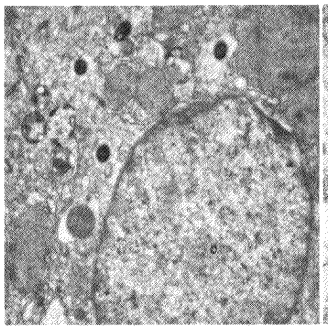


図1

図2

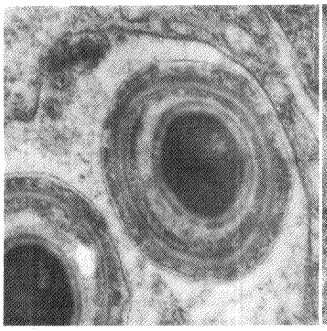


図3

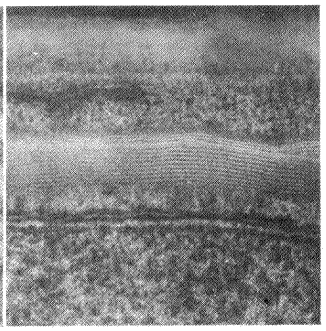


図4

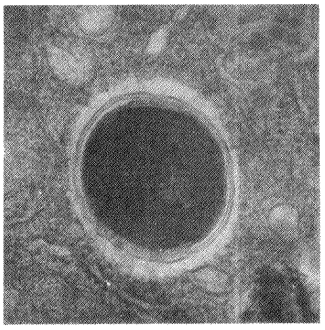
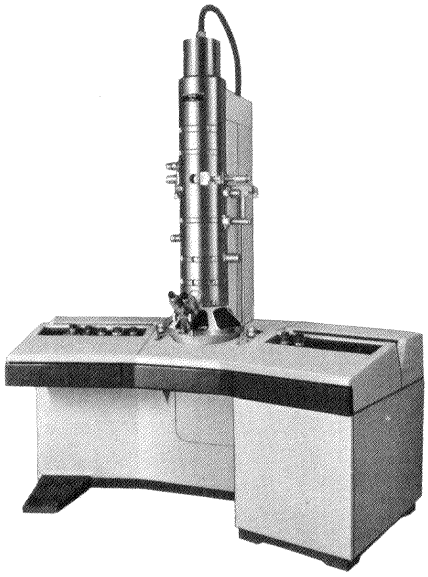


図5



HU-12形 日立電子顕微鏡

東京大学 医科学研究所 獣医学研究部

U. D. C. 543. 423. 8 : 552. 087

エレクトロン・マイクロプローブによる岩石の全岩分析

坂野 昇平* 森 健*

1. はじめに

エレクトロン・プローブX線微少部分析装置(以下,「XMA」という)が鉱物学や地質学に広く利用されるようになってからほぼ10年たつ。この間の測定技術や定量理論の進歩によって，XMAは鉱物を扱う分野では不可欠の装置になってきた。岩石学でのXMA使用上の最大の課題はケイ酸塩や酸化物鉱物の定量分析法であるが，これにはすでにいくつかの論文があるので，ここでは岩石の全岩分析法を紹介する。この方法は顕微鏡的に不均質な岩石，異帯構造をもつ鉱物の平均組成の決定などに用いられるが，これに類似した無機材料の迅速分析法としても利用できる。

2. XMA分析の利点と欠点

岩石や鉱物の分析法で一番信頼できるのは，慎重に行われた湿式分析であることはいうまでもないが，蛍光X線やXMAによるX線分析は，迅速さと反復可能なことが利点となっている。蛍光X線による分析は，今では湿式法と同じ程度の信頼性をもつようになっている。

蛍光X線の代りに電子ビームを用いたXMAによる分析は，鉱物分析が十分に可能であるから，当然岩石の分析もできる筈である。電子線によるX線の励起は，X線による励起に比べて，マトリックス効果が複雑でまだ不明の点も多いが，鉱物の分析では，補正係数の線型近似で十分な精度が得られるので，電子線による励起でも鉱物分析と同じ程度の精度が期待できる。

分析機器としてのXMAは，最近では技術的改良によって非常に使い易くなっている。また，通常2～3チャンネルの回折系をもっているから，同時に多数の元素の分析ができる。われわれの研究室では，3チャンネルのXMA-5を用い，通常岩石で分析されるNa, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Feの9元素を，3元素づつ3回の測定で分析している。XMAでは通常の蛍光X線分析機と比較して，真空度がよく，NaやMgに対しても強いX線強度が得られる。**表1**に蛍光X線とXMAにおけるNa, Mg, Alなどの X線強度を示した。

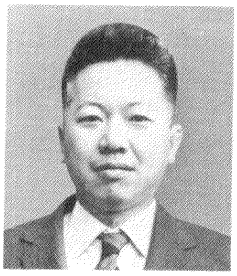
XMAによる分析の欠点は，蛍光X線を励起源とするよりもバックグラウンドの高いこと，電子流の安定性が封入形のX線管球より劣ることなどである。そのため，現在のところ，XMA分析は蛍光X線分析よりもやや精度が劣る。

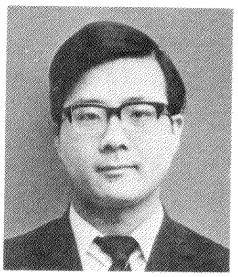
表1 重量%当りの毎秒カウント数 (cps/%)

元素	XMA[2]	蛍光X線[1]
Na	3	別試料を作製
Mg	6	7
Al	10	70
SiO_2	14	67
Fe_2O_3	8	1600

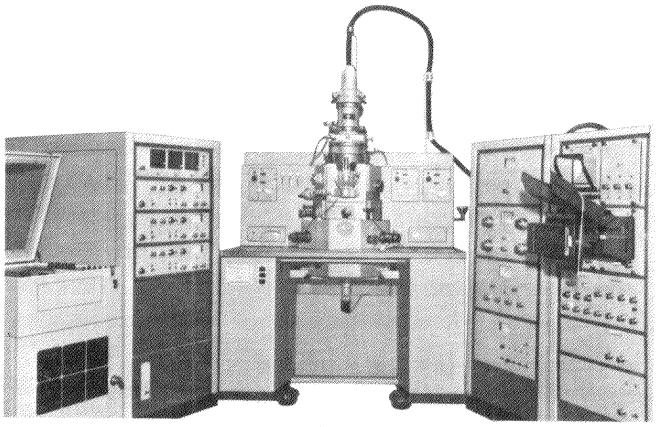
注 (1) Norrish and Chappell (1967)
(2) 電流値は0.03μA

* 金沢大学 理学部 地学教室





迅速分析法として，XMA分析と蛍光X線分析といずれをとるかは，問題により必要とされる精度および研究室での設備と実験技術によって決めるべきであるが，普通岩石学で必要とされる全岩分析としては，以下に述べるXMAを用いた方法で十分である。分析法のより詳しい考察は別の論文を参照されたい(Mori, Jakes and Nagaoka, 印刷中)。



XMA-5B形 日立微小部X線分析装置

3. 試料作製

岩石は鉱物の集りで，鉱物学的に不均質だから，XMAで分析するためにはまず試料を均質化しなければならない。われわれの研究室では，蛍光X線による分析のために，Norrish and Chappell(1967)により開発されたLi_2CO_3, La_2O_3, $Li_2B_4O_7$の混合物を融剤として，岩石を白金ルツボ中で溶融し，均質なガラスを作製した。融剤にLa_2O_3を加えるのは，試料間のマトリックス効果をできるだけ均一化するためである。**表2**に示した割合で融剤と試料を混合すると，約800℃で試料は流動性をもつ液体になるから，ルツボ内でよくかくはんし，白金ルツボから黒鉛上に液体を移し，アルミニウム棒で押して平らにし，それを再び乳鉢でよく砕き，よく混合してから白金ルツボに戻し，再び溶融する。多くの場合，溶融は1回でもよいが，不均質さが残る場合があるので，少なくも2回は粉砕，混合，溶融を繰返したほうがよい。

2回目の溶融後，試料をルツボから黒鉛の上に落して，球状のガラスを作る。このガラスを適当な大きさに砕いて，標準試料とともに，プラスチック中に埋込み，通常の研磨標本と同じように表面を平滑にする。仕上げの段階ではD. Pペーストを用いる。

表 2　融剤と試料の混合比

Li_2CO_3	36.63%
$Li_2B_4O_7$	47.03
La_2O_3	16.34
	100.00
試料	融剤
0.28g	0.75g（本研究）
0.28g	1.50g

Norrish and Chappell (1967)
Gulson and Lovering (1968)

4. 測　定

測定は3チャンネルのXMA-5で行った。回折結晶は**表3**のように選んだ。試料は低融点のガラスであるから，電子ビームの照射に弱い。そのため，ビーム径は$\phi=50\mu$程度に広げ，かつ試料は連続駆動で，同一点に長くビームが当らないようにした。試料駆動はまた試料中の不均質をカバーするためにも有効である。通常50秒の測定を3回行い，電流値の変動を標準試料におけるそれを基準に補正する。

試料の溶融に当って融剤を加える目的の一つは，試料間のバックグラウンドを均一化することにある。**表4**に波長を変化させて求めたバックグラウンドを示した。試料間の差は計数の統計誤差とほぼ等しく，各試料についてバックグラウンドを測らなくとも，標準試料について測定すれば十分である。

表 3　測定成分と回折結晶との組合せ

組合せ方法	チャンネル I	チャンネル II	チャンネル III
I	Fe_2O_3 (LiF)	SiO_2 (ADP)	Na_2O (KAP)
	MnO (LiF)	K_2O (ADP)	MgO (KAP)
	TiO_2 (LiF)	CaO (ADP)	Al_2O_3 (KAP)
II	MnO (LiF)	TiO_2 (ADP)	Na_2O (KAP)
	Fe_2O_3 (LiF)	CaO (ADP)	MgO (KAP)
	SiO_2 (KAP)	K_2O (ADP)	Al_2O_3 (KAP)

（　）中は回折結晶

表 4　試料間のバックグラウンド（cps）の比較

W-1	3.5
AGV-1	3.2
JG-1	3.6
PCC-1	3.1
DTS-1	3.8
BCR-1	3.6
G-2	3.1
GSP-1	3.3
平均	3.4±0.23
（計数誤差±0.18）	

5. 結果の考察

表5にいくつかの岩石分析用の標準試料の分析値を示した。推奨値との差は（　）の中に示してある。ここでSiO_2とMgO以外の成分に対する値は，アメリカ地質調査所の標準試料W-1に対する比として求め，K_2Oは同じくG-1に対する比から求めた。Fe_2O_3は$FeO+Fe_2O_3$を全鉄として表現したものである。

表中のSiO_2とMgOの値は以下に述べる補正を行った結果である。元素iの標準試料に対する未知試料の強度比をIi/Ii°とすると，真の濃度Ciは

$$Ci=Ci^\circ\left(\frac{\beta i}{\beta i^\circ}\right)\left(\frac{Ii}{Ii^\circ}\right)\cdots\cdots(1)$$

で表される。Ci°とβi°は標準試料におけるi元素の濃度と補正係数とである。

Bence and Albee (1968) は酸化物やケイ酸塩鉱物に対しては，Wjを試料中の多成分の推定重量分率，αijを定数として，この式中のβiには，

$$\beta i=\Sigma\alpha ijWj\cdots\cdots(2)$$

でよい近似が得られることを示した。今の場合，融剤についてのαWをAで表わすと，

$$\beta i=Ai+\Sigma\alpha ijWj\cdots\cdots(3)$$

と表される。

SiO_2とMgO以外の成分に対して，標準試料との比がよい分析値を与えることは，(3)式でβiは試料ごとにあまり違わないためである。αijの値は，Albee and Ray (1970) が与えた取出し角38.5°（実際には38°）に対する値を用いる。βiが試料ごとにあまり違わない一つの理由はAが他の成分の$\alpha ijWj$に比して大きいためである。SiO_2とMgOに対しては，βiがほぼ一定という仮定は十分ではないので，Aを実測し，$\Sigma\alpha ijWj$は，Albee and Ray (1970) の値と他の元素の第1近似の推定値から求めて，βiを計算し，式(1)からCiを求める。

Aiは種々の標準資料に対するβiの実測値から求める。われわれの求めた$A\,SiO_2$，$A\,MgO$はそれぞれ0.82と0.94とであった。

このような補正をSiO_2とMgOとに対してだけ行った理由は，SiO_2は普通岩石の50%以上を占めるため他の元素よりも高い相対精度が要求されること，MgOは標準にとったW-1に比して，DTS-1，PCC-1などMgOを主成分とする試料との化学組成の差が著しいためであった。

蛍光X線を用いたNorrish and Chappell (1967) の分析では，βiはすべての検出元素に対して計算されている。XMAによる方法でMgOとSiO_2以外にβの計算が必要でない理由はXMAのほうが蛍光X線より補正値が小さいためでなく，前に述べた分析法としての種々の欠点のために，βを一般の元素に用いるほどの精度が得られないためである。**表5**に各種標準試料のXMAによる分析値を示してある。括弧内の上段と下段は，それぞれ今まで報告された値の平均値との差と，報告値の標準偏差である。この表からXMAによる分析は，二三の試料におけるSiO_2を除けば，他の方法と比べて遜色はなく，通常の用途のためには十分である

表 5　岩石分析用の標準試料の分析値

	JG-1	JB-	G-2	GSP-1	AGV-1	PCC-1	DTS-1	BCR-1	G-1	SY-2	QMC
SiO_2	72.4 (0.3)	52.5 (0.5)	67.7 (-1.5 / 0.44)	68.6 (1.3 / 0.53)	59.1 (0.1 / 0.56)	41.6 (-0.3 / 0.4)	40.6 (0.2 / 0.5)	54.6 (0.2 / 0.7)	72.5 (0.1)	60.2 (-0.6)	76.7 (1.3)
TiO_2	0.28 (0.02)	1.36 (0.05)	0.47 (-0.06 / 0.04)	0.64 (-0.06 / 0.06)	1.04 (-0.04 / 0.07)	0.02 (0.00 / 0.05)	0.02 (0.00 / 0.04)	2.3 (0.0 / 0.15)	0.25 (0.0)	0.12 (-0.02)	0.02 (-0.02)
Al_2O_3	14.5 (0.3)	14.3 (-0.1)	15.2 (-0.2 / 0.34)	15.2 (0.04 / 0.32)	16.9 (-0.1 / 0.4)	0.93 (0.07 / 0.31)	0.55 (0.00 / 0.035)	13.3 (-0.4 / 0.4)	14.6 (0.5)	12.3 (1.0)	14.5 (0.5)
Fe_2O_3	2.3 (0.0)	9.1 (0.0)	2.7 (0.0 / 0.07)	4.4 (0.1 / 0.01)	7.0 (0.2 / 0.16)	8.3 (-0.3 / 0.2)	8.6 (-0.3 / 0.2)	13.4 (-0.1 / 0.3)	2.0 (-0.1)	6.4 (-0.8)	0.8 (0.3)
MnO	0.05 (-0.02)	n.d.	0.05 (0.01 / 0.02)	0.04 (0.00 / 0.01)	0.08 (-0.02 / 0.02)	0.09 (-0.03 / 0.05)	0.11 (-0.02 / 0.03)	0.19 (0.01 / 0.03)	0.01 (0.02)	0.25 (-0.08)	0.01 (-0.02)
MgO	0.95 (0.25)	7.8 (0.1)	0.90 (0.12 / 0.14)	1.14 (0.18 / 0.24)	1.64 (0.15 / 0.2)	45.1 (1.5 / 0.6)	50.9 (1.1 / 0.8)	3.3 (0.1 / 0.5)	0.25 (-0.14)	2.7 (0.7)	0.10 (0.00)
CaO	2.3 (0.1)	9.3 (0.1)	2.0 (0.0 / 0.1)	2.2 (0.13 / 0.26)	4.9 (-0.1 / 0.3)	0.55 (0.22 / 0.12)	0.15 (-0.01 / 0.15)	7.0 (0.1 / 0.4)	1.38 (0.00)	8.1 (-1.5)	0.99 (0.19)
Na_2O	3.5 (0.12)	N.d	4.0 (-0.2 / 0.2)	2.8 (-0.0 / 0.2)	4.2 (-0.2 / 0.2)	0.02 (-0.03 / 0.10)	0.08 (0.03 / 0.07)	3.2 (-0.1 / 0.2)	3.2 (-0.1)	4.3 (-0.1)	4.6 (-0.0)
K_2O	3.9 (-0.0)	n.d.	4.4 (-0.1 / 0.3)	5.49 **	3.0 (-0.1 / 0.1)	0.04 (0.02 / 0.05)	0.09 (0.07 / 0.04)	1.9 (0.2 / 0.1)	5.1 (0.0)	4.8 (0.6)	4.0 (-0.3)
H_2O*	0.66		0.55	0.57	0.81	4.70	0.47	0.77	0.39	0.21	0.23
Total	100.8_4	94.3_6	97.9_7	101.0_8	98.6_7	101.3_5	101.5_7	99.9_6	99.6_8	99.3_8	101.9_5

註　*　実測せず，文献より引用。
　　**　K_2Oの標準に用いた。

ことが認められる。

同じ方法で希釈率を高くしたGulson and Lovering (1968)の結果と比べると，われわれのほうは希釈率が低いにもかかわらず，一般に同等あるいは，ややよい結果が出ている。MnOのように低濃度のものはGulson and Loveringは定量していないが，われわれの方法では0.05%以上MnOがあれば，通常の湿式分析の偏差よりも小さい誤差で測定ができる。

粉末になった100試料の分析に要する時間は，秤量，溶融，研磨，測定，計算を含めてほぼ1週間，その迅速性は見るべきものがある。

参考文献

ALBEE, A. L., RAY, L : Correction factors for electron probe microanalysis of silicates, oxides, carbonates, phosphates and sulfates. Anal. Chem. 42 1408-1414 (1970)

BENCE, A. E., ALBEE, A. L. : Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. Jour. Geol. 76 382-403 (1968)

GULSON, B. L., LOVERING, J. F. : Rock analysis using the electron probe. Geochim. Cosmochim. Acta, 32 119-122 (1968)

MORI, T., JAKES, P., NAGAOKA, M : Major element analysis of silicate rocks using electronprobe microanalyzer. Sci. Rept. Kanazawa Univ. (in press)

NORRISH, K. N, CHAPPELL, B. W. : X-ray fluorescence spectrography in Zussman, J. Editor "Physical methods in determinative mineralogy" 161-214, Academic press. (1967)

U. D. C.　543. 544. 4 : 612. 63. 031. 4

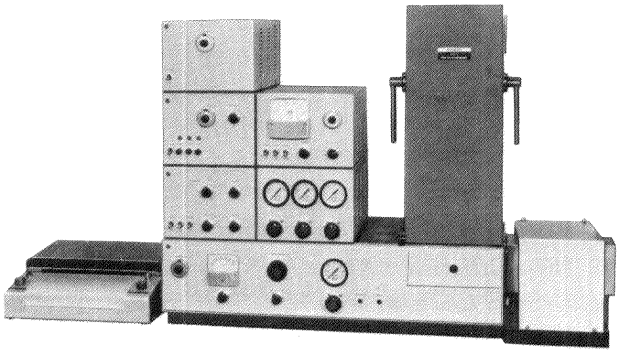
ガスクロマトグラフィによるステロイドホルモンの測定

(1)—2　尿中Pregnanediol

佐竹　実*　水元修治*　田中昭一*

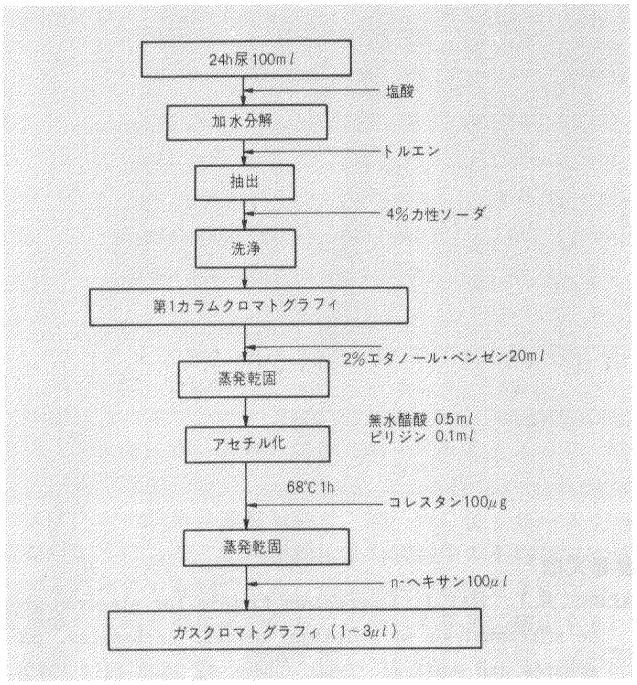
Pregnanediol (以下Pd.) を含有する生物学的試料のgas chromatography (以下GLC) 分析は，各種Columnの開発により良好な分離能が得られている。尿中Pd.測定の主要stepsは既に論述した基礎実験から，(a) 酸水解，(b) toluene抽出，(c) alumina column chromatography，(d) acetylationおよびn-hexaneによるpregnanediolの溶解，(e) GLCであり，その詳細は**表1**に示すとおりである。

*札幌医科大学産婦人科学教室



K-53形　日立ガスクロマトグラフ

表1 OV-1 columnを用いたガスクロマトグラフィによる尿中Pd. 測定法



実験成績

1. 各種ステロイドの保持時間：cholestaneに対する相対保持時間はpregnane-3α, 20α-diol 1.26 (8.8min), pregnane-3α, 20β-diol 1.24 (8.6min), etiocholane-3α, 17β-diol 0.60 (4.2min) であった(表2)。

表2 各種ステロイドの相対保持時間

ステロイド	保持時間
pregnane-3α, 20α diol	1.26 (8.8min)
pregnane-3α, 20β diol	1.24 (8.6min)
androstenedion	0.49 (3.4min)
dehydroepiandrosterone	0.63 (4.4min)
androsterone	0.59 (4.0min)
etiochlanolone	0.60 (4.2min)
cholestane	1.00 (7.0min)

2. 再現性試験：同一検体を二重測定した場合の d (%) は表3のとおりでほぼ満足できる。

表3 同一検体の二重測定成績

subject No.	I (mg)	II (mg)	d (%)
1	3.15	3.33	5.7
2	0.84	0.92	9.5
3	1.17	1.04	12.5
4	0.25	0.13	92.3
5	3.18	3.57	12.3

3. 特異性：cholestane占有領域は，約50回のrandom gas chromatogramの高さにおいて2mm以上の汚染ピークを認めなかったことは，本測定法におけるcholestaneはより安定性があると認められた。特異性検査として，GLCとsilicagel chromatography (Klopper－神戸川変法) の比較を行うことが必要で，GLC/column chromatographyの平均は11検体で0.51であり，GLC分析値は一般に低値を示した(表4)。

表4 Klopper法とGLCによる測定結果の比較

No.	column by Klopper method (mg)	by gas chromato-graph (mg)	gas/column
1	1.40	0.14	0.10
2	0.40	0.39	0.98
3	2.90	1.20	0.41
4	1.90	0.25	0.32
5	0.40	0.44	1.10
6	9.50	0.84	0.09
7	0.50	0.38	0.76
8	0.60	0.54	0.90
9	7.60	3.20	0.42
10	3.90	0.80	0.21
11	2.20	0.90	0.41
			mean: 0.51

4. 回収率：5人の小児男子尿にPd. 純品を0, 100, 200 μg添加後の回収率は，平均79.7±11.52%，δ^2=132.9あった(表5)。

表5 回収率

amount added (μg)	n	expected	observed	amount recovered (%)
	1		70	
	2		150	
	3		88	
100	1	170	127	74.7
	2	250	156	62.4
	3	188	140	74.5
200	1	270	233	86.3
	2	350	299	85.4
	3	288	274	95.1

σ^2: 132.9, m±σ: 79.7±11.52

5. stainless steel 管によるGLC測定：思春期前尿，月経周期尿および妊婦尿18例のPd.値は，思春期前0.38～1.08mg/24h，卵胞期0.14～0.84mg/24h，排卵期1.60mg/24h，黄体期0.89～3.18mg/24h，妊婦第13週5.10mg/24hであった(表6)。

表6 Urinary Pd. excretion as determined by GLC (stainless steel)

sample		Pd. found (mg/24h)
before puberty	1	0.38
	2	0.54
	3	1.08
proliferative phase	1	0.39
	2	0.44
	3	0.25
	4	0.84
	5	0.14
luteal phase	1	3.18
	2	2.70
	3	0.89
ovulatory phase		1.60
early pregnency (13weeks)		5.10

6．glass columnによるGLC測定：思春期前，思春期，黄体期，妊婦および産褥期尿のPd.値は，それぞれ0.13，0.17，0.94，16.8～53.04，0.18～1.36mg/24hであった（**表7**）。また，glass columnによるGLCのチャートは良好な分離を示した（**図1**）。

表7　Pd. concentration by GLC (glass column)

remarks	Pd. (mg/24h)
prepuberty urine (9yrs)	0.13
puberty urine (13yrs)	0.17
luteal phase urine	0.94
pregnancy urine (29weeks)	16.8
pregnancy urine (38weeks)	53.04
puerperal urine (2nd day)	1.36
puerperal urine (5th day)	0.18
puerperal urine (6th day)	0.62

crude acid hydrolyzed extract

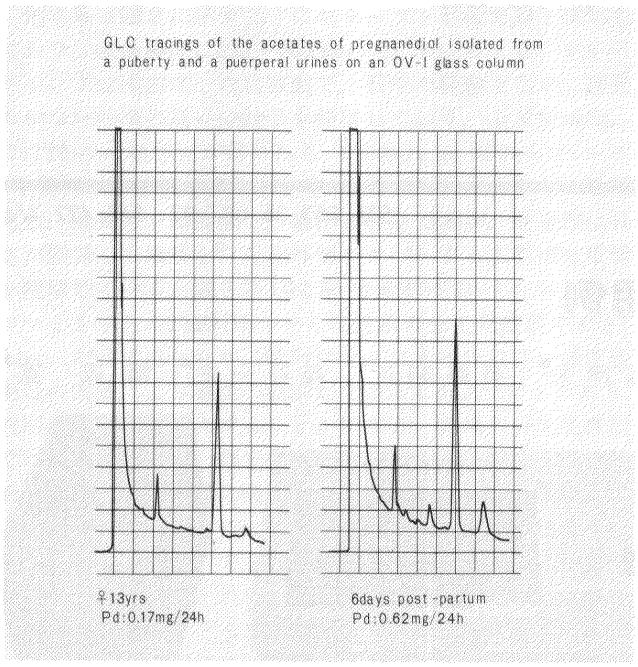


図1　GLC tracings of the acetates of pregnanediol isolated from a puberty and a puerperal urines on an OV-I glass column
（glass columnによるGLC測定）

7．pregnane-3α，20α-diolとpregnane-3α，20β-diolの分離：前述のcolumn条件によってGLCを見たが，α，β型の分離は完全にはできなかった（**図2**）。

8．SE-30 glass columnを用いたGLC：3% SE-30 glass columnで妊婦尿を検討したところ，よく分離された（**図3**）。

以上のように，尿中Pd.測定にK-53形日立ガスクロマトグラフを用いGLC分析を行なった結果，固定相液体のOV-Iの安定性，分離能は良好であることがわかった。Pd.およびcholestaneの保持時間より見て，acetyl誘導体が分離良好で，TMSi化は分解が早く不安定であった。

OV-Iはnon-selective phaseで，昇温分析に特に威力を発揮することが認められ，また分離能，耐熱性に加えて高温安定性であり，理論段数も高く，ピークにtailingがなく，定量性にすぐれていることから今後pregnane系ステロイドの分析に応用されるものと期待される。

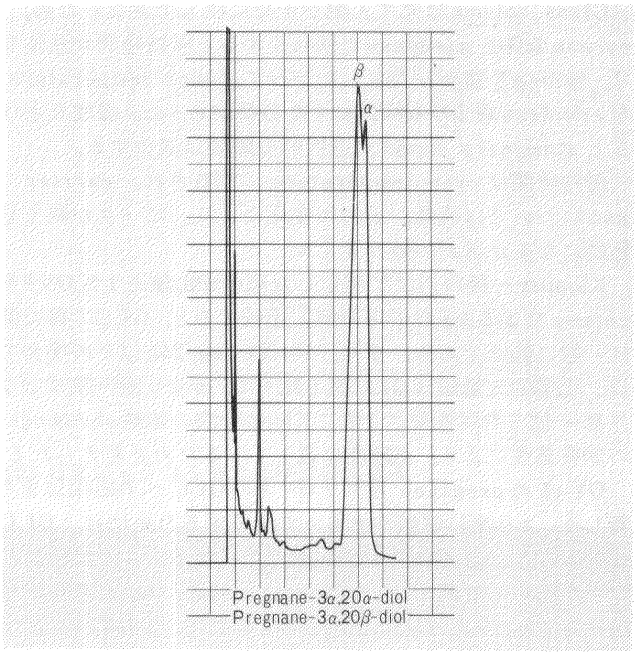


図2　pregnane-3α，20α-diolとpregnane-3α，20β-diolの分離

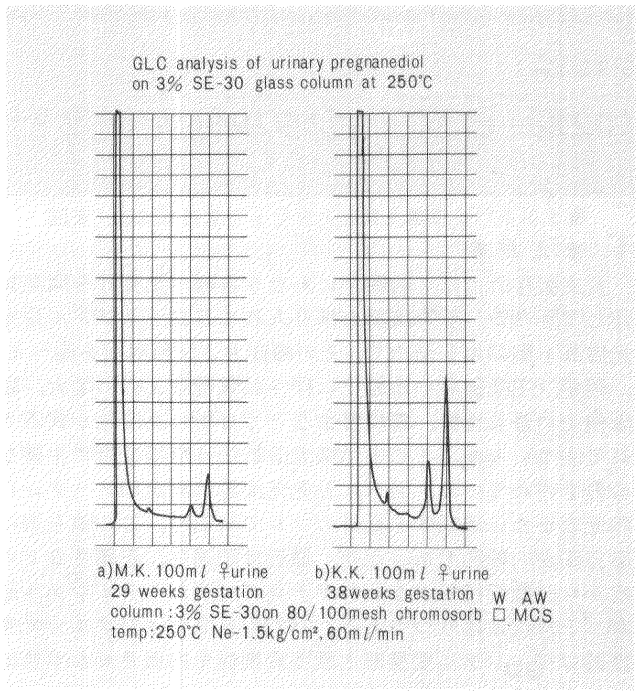


図3　SE-30 glass columnを用いたGLCの分離

Stainless管はhexamethyldisilazaneでシラン処理して使用したが，glass管と比較し分離能に差は認められなかった。stainless管は長期間の使用により管内壁に酸化物ができるため不安定になり易く，分離が悪くなることがあった。そのため，columnの耐用年数が短縮し，gas chromatogram上に乱れがでてくるが，glass columnのほうが安定性と分離能にすぐれているので，glass columnを使用するほうが一般的であると考えられる。

Glass columnは充てん剤が十分に注入できないため，column条件をstainlessと同じくすると保持時間が長くなり，tailingも強かった。したがって，oven temperatureをstainless管よりも高温にする必要があった。温度を上げるとstationary liquidの選択的分離能は減少する。

保持時間はoven temperatureに左右され，carrier gasについては流量，圧力の変化により，ピークが鋭く対称的になるか否かの差が生じた。

Klopper－神戸川法で測定した尿中Pd.値を1％OV-1 columnによるGLCで得た値と比較すると，GLCで得た値は一般に低値である。また，Pd.値1mg/24h以下の場合では，化学的定量値はGLC値と比べて，かなり高い読みとなり易いが，これは低値のときにKlopper法の硫酸chromogenの非特異性により，正確度に乏しくなるためと考えられる。

OV-1のpregnane系ステロイドのGLCへの応用はまだ新しく，より高い信頼性をもって定量するためには，GLCはもちろん，GLC操作前の試料水解，抽出，および精製の問題が極めて重要となろう。また，coulumn sizeと条件が今後検討されなければならないと考えられるが，OV-1を尿中Pd.定量に応用した意義は深く，固定相液体として適当であると認められ，今後のよい知見に期待したい。

結　語

尿中Pd.の測定にliquid phaseとしてsilicone polymerのOV-1を用い，K53形日立ガスクロマトグラフで分析し，次の成績を得た。

1．本法によるPd.の回収率は平均79.7±11.52％である。

2．GLC/column chromatographyは0.51で，GLC分析では一般に低値を認めた。

3．glass columnによる方がstainless columnより安定性と分離能が高い。

参考文献

1．KIRSCHNER, M. A. *et al.*: Gas chromatography of steroids in biological fluid, 135, Plenum Press, New York, (1965)

2．石塚他：日本臨床，22：127 (1964)

3．GOLDZIEHER, J. W. *et al.*: Amer. J. Obstet. Gynec., 98：759 (1967)

U. D. C. 535.853.36.087.92：543.422.4/6

102形 日立ディジタル分光光度計の応用例

小森律夫* 長藤昭正* 森谷一夫* 渡辺 寛*

1．まえがき

日立製作所では，約20年にわたり各種の光度計を開発製作してきたが，その実績を採り入れて日立ディジタル分光光度計を製品化したので，その機能および利用面を述べる。

近年，工業製品の複雑化に伴う品質管理工程の増大，臨床検査の普及進展，環境整備などで分析の高度化が要求されてきているが，その中で吸光分析法は機器分析の主要な分野を占めている。従来，分光光度計は測定用メータから吸光度または透過率を指針のフレで読取り，この値を書取る方法が一般的であったが，最近は迅速化，正確さなどの点から計数管指示すなわちアナログ計測からディジタル計測へと時代は移りつつある。102形 日立ディジタル分光光度計はディジタル変換器と濃度変換器を内蔵させた本格的な分光光度計である。その特長は，

(1) 正確な測定値が得られる。

(2) 読取り易く，能率的で，個人差がない。
　プリントアウトができるため，データ処理に便利である。

(4) 直ちに試料濃度が表示できる。

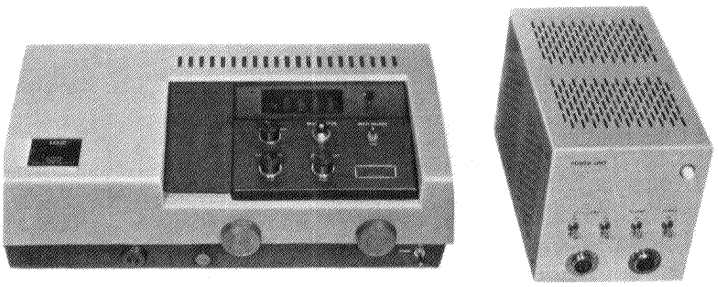
(5) 最高5倍のスケール拡大が可能である。

などで，高能率化，省力化の実現にきわめて有効である。

2．機能および構造

102形 日立ディジタル分光光度計は外観写真に見るように本体と電源部から構成されている。

図1に102形分光光度計と従来の分光光度計との機能面



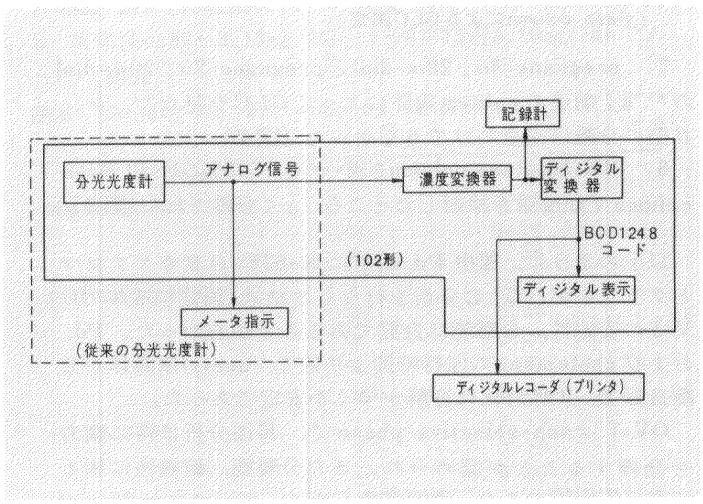


図1 日立ディジタル分光光度計の機能図

※ 日立製作所 那珂工場

の比較を示したが，102形 分光光度計は従来の分光光度計の有する機能に加えて，濃度変換器，ディジタル変換器を内蔵し，ディジタル表示をしており，かつ小形化，操作の簡便さに重点をおいて製作されている。

また，102形 分光光度計はディジタルレコーダ（プリンタ）による印字，記録計に信号を与え，チャート記録ができ，一層の省力化に役立つ。また，REMOTE PRINTジャックを用いれば，プリンタの印字指令が与えられるから，反応追跡の時間区分，印字ができる。なお，1 V端子は端末機器用に備えたもので，将来のデータ処理についてコンピュータとの連結を考慮してある。

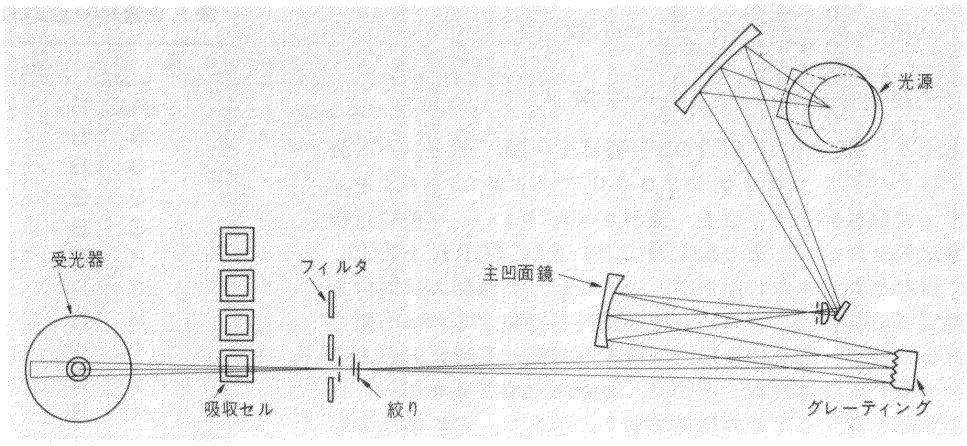


図2　102形 日立ディジタル分光光度計の光学系

光学系は**図2**に示すようにギリーソン形分光器を採用しており，波長範囲は220～900 nmの広域にわたる。グレーティングは国内唯一の自家製で，長年の経験を生かし迷光の少ない効率の高い分散子を使用しており，全波長域間，ほぼ10nmの単色光が得られる。600本/mm，300nmブレーズで，紫外域に感度が高い。また，波長カムはエンドレスを採用し，波長ズレは皆無で，操作が容易である。受光器は日立が開発した紫外から近赤外域をカバーする広帯域光電管を使用している。**図3**に102形 分光光度計パネル上面のツマミを示した。MODEツマミは従来の分光光度計では%T，Abs，だけであったが，102形はディジタル化に伴い濃度変換器の内蔵により濃度の直示ができるConcツマミがあり，利用面を一段と拡大することができる。従来の分光光度計では周知のごとく，吸光度－濃度の関係を一たんグラフ用紙に画き，未知試料の吸光度から図式的に濃度を逆算して求めているが，102形ではConc ツマミにより直接濃度を読取ることができる。すなわち，102形では，吸光度変換器を出た信号を，ＩＣとポテンショメータによって係数倍することにより濃度をディジタル表示するので，吸光度とディジタル表示値（任意濃度の設定）の関係を任意に合せることができるためである。

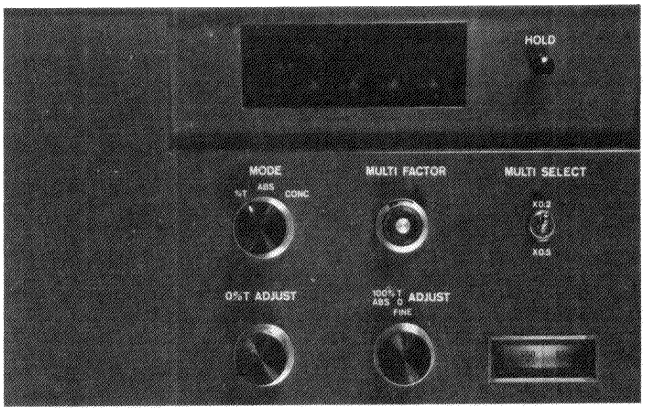


図3　102形 日立ディジタル分光光度計のパネル上面

図4に，吸光度0.2の試料を作成し，これを測定対象とした場合のMULTI FACTOR目盛とディジタル値との関係を示した。この場合MULTI SELECTの切換スイッチ×0.2，×0.5の設定によって勾配（こうばい）を整数倍に変えることができる。FACTOR目盛とディジタル表示値はよい直線性を示すが，これは吸光度を連続的に任意の濃度に合せ得ることを示している。

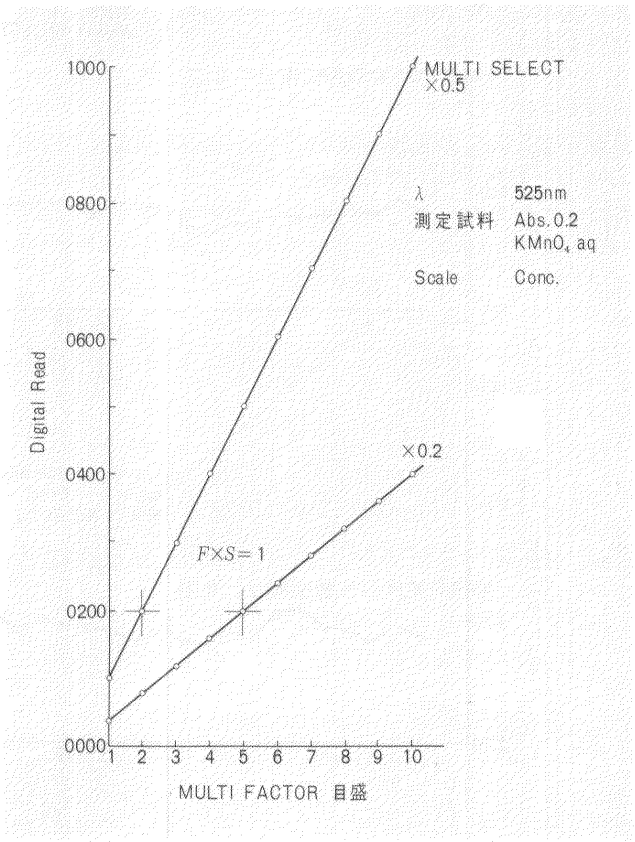


図4　ディジタル値とMULTI FACTOR目盛との関係

MULTI FACTOR，MULTI SELECTおよび吸光度の間には $F \times S \times \mathrm{Abs.} = D$ の関係があるから，適宜にFACTOR値，SELECT係数を選択すればよい。一般に物質の濃度と吸光度の間には固有関係があるから，今，ある物質の濃度をW，吸光度をAとすれば，

$$F = \frac{W}{A} \times \frac{1}{S}$$

となるから，KM_nO_4aq.の例をとれば，65mg/ℓ の吸光度を0.95とすれば，

$$F = \frac{0650}{0950} \times \frac{1}{0.2} = 3.42$$

$$F = \frac{0650}{0950} \times \frac{1}{0.5} = 1.37$$

となる。MULTI FACTOR目盛は1～10，ディジタル表示は4ケタで0000～2000であるから，これらをふまえて濃度値をディジタル表示させればよい。一般には標準試料を作成し，その都度MULTI FACTOR値を設定して試料を測定するのが正確といえるが，多種類の試料群を測定する場合は，いちいち標準試料を調製するのは不便である。特に，臨床検査室では検査内容物が多種にわたる場合が多いと思はれる。そこで，血糖測定用試薬を用いて日差変動を測定し，その結果を**表1**に示した。CV値は2％以下で十分な精度が得られている。なお，本件については次号で詳述する予定である。

図5に，過マンガン酸カリウム（可視域）とクロム酸カリウム（紫外域）の一定濃度の溶液を調整し，MULTI FACTOR値の変化を測定した結果を示した。過マンガン酸カリウムは65mg/ℓディジタル表示値を0650，クロム酸カリウムは40mg/ℓディジタル表示値を0400になるようにMULTI FACTOR値を調整し，これの経日変化を測定した。その結果，F値は長期間安定でありその変動は±1％以内である。これにより，あらかじめ標準試料でそれぞれのF値を求めておけば，長期間にわたり安定で，かつ直に測定試料の濃度が表示され，吸光度と濃度の関係線が102形に内蔵されたことになる。

表1 血糖100mg/dℓのMULTI FACTOR目盛値の日差変動

月	日	FACTOR値
A	日	2.30
B	日	2.28
C	日	2.28
D	日	2.19
E	日	2.26
F	日	2.28
G	日	2.28
H	日	2.27
I	日	2.20
J	日	2.29
K	日	2.31

（1）波長630nmで測定
（2）Scale Conc.
（3）MULTI SELECT ×0.2
（4）測定日ごとに調整(血糖標準液 100mg/dℓ)

工場における品質管理や臨床検査等の分野で効力を発揮するものと考える。また，低濃度試料の場合にもConc.Modeを使用すれば吸光度Abs.0－1の範囲で最高5倍までのスケール拡大ができる。**図4**からAbs.0.2 0200がディジタル値1000に拡大されることが明らかである。

この場合，MULTI SELECT×0.5，MULTI FACTOR 10.00(時計方向いっぱい)にセットする。102形は50mm吸収セルが使用できるので，これを使用すれば，10mm吸収セルに比べて25倍にスケールを広げることになる。

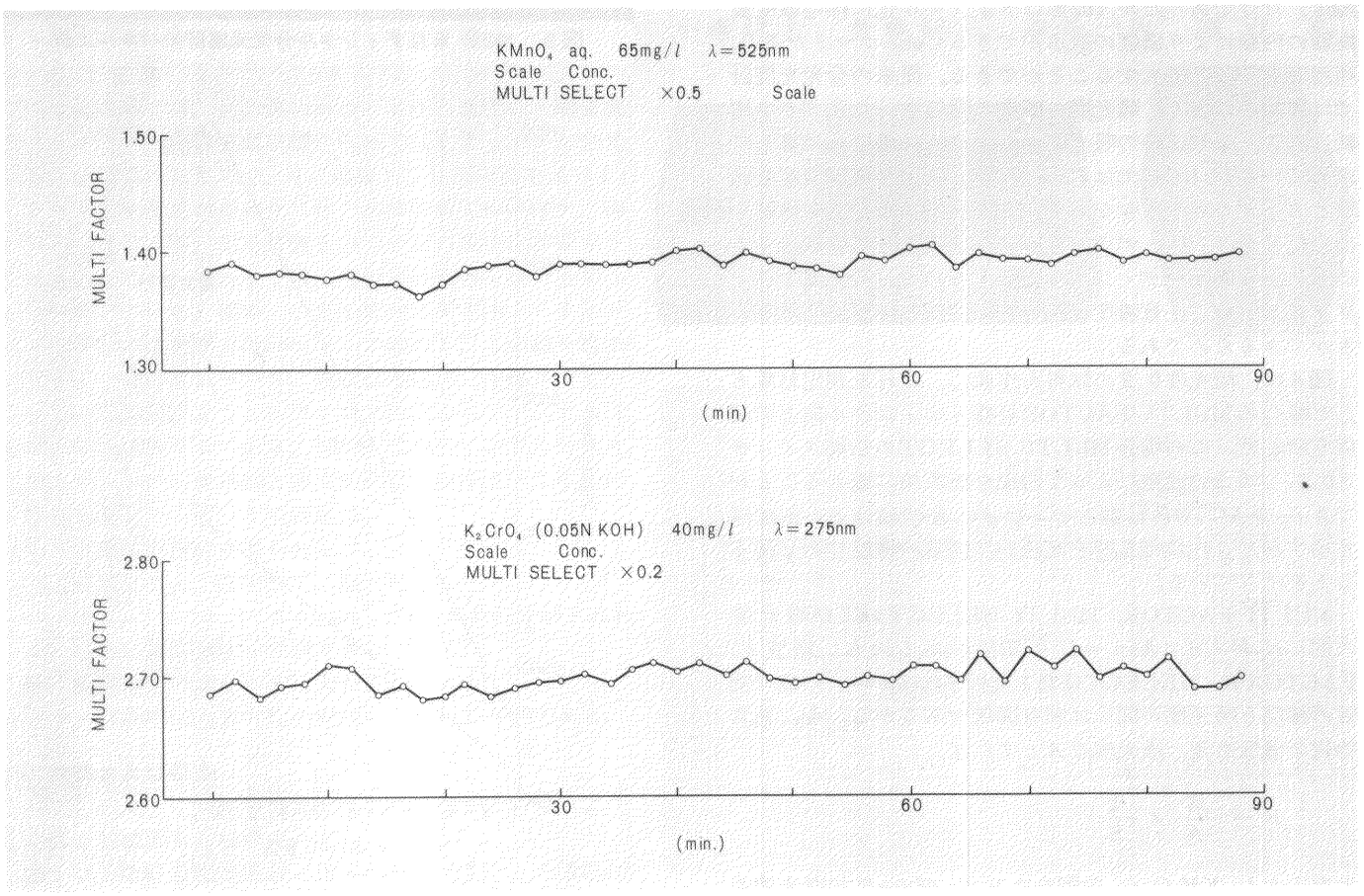


図5 過マンガン酸カリウム，クロム酸カリウムによるF値の日差変動

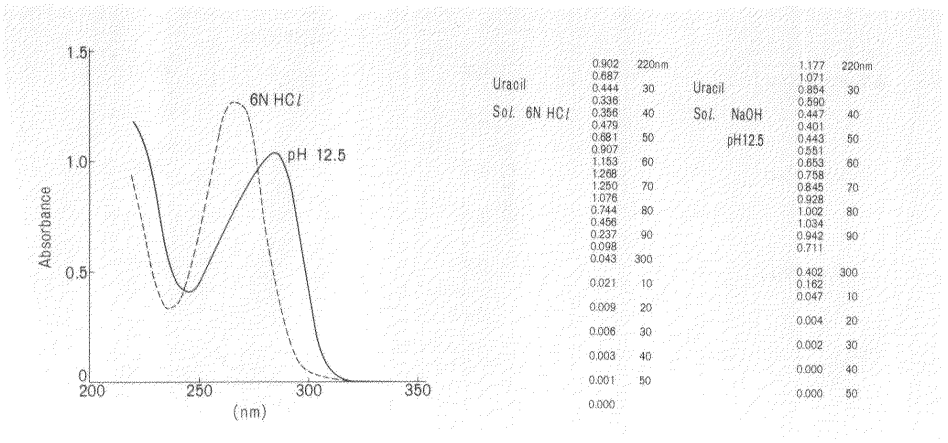


図6　ウラシルの吸収スペクトル

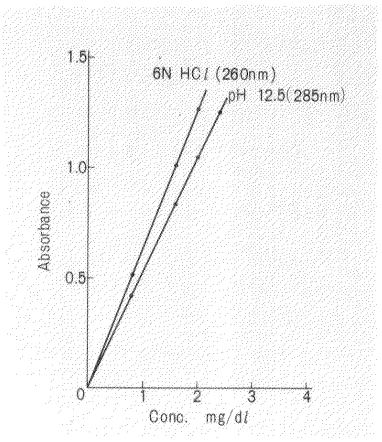


図7 ウラシルの吸光度と濃度との関係

3. 応 用 例

(1) 核酸の測定

102形 日立ディジタル分光光度計の特長の一つに波長範囲が広いことがあげられる。**図6**に紫外域における核酸塩基ウラシルの吸収スペクトルを示す。溶媒には 6 N HCl と NaOH(PH12.5)を使用した。図に見るように,吸収スペクトルの"かたち"および吸収ピークの波長位置とも，高級な自記分光光度計の測定値とよく合致する。この程度の吸収スペクトルであれば，波長純度10nmでも"かたち"がくずれないことがわかる。また,印字には,日立J301形 ディジタルレコーダ（プリンタ）を使用して吸光度を印字したが，このように両者を併用すれば，書取る手間が省け，疲労感が解消する。これもディジタル化の利点の一つに数えられよう。分光光度計から眼を離さず，次の動作（たとえば，試料液交換，波長設定など）に移れる。迅速化にはプリンタの効果が大きい。**図7**に各溶媒での吸光度と濃度の関係を示した。102形 日立ディジタル分光光度計のディジタル表示の上限はAbs.スケールで 1.4 0 0 まで可能であり，その領域まで検量線はよい直線性が得られていることがわかる。

(2) ヒ素の測定

102形 日立ディジタル分光光度計は日立独自の開発による広帯域光電管を使用しており，実質的に950nmの近赤外域まで測定ができる。そこで，840nmに吸収ピークをもつヒ素の測定例を示した。排水中のヒ素を水酸化第二鉄の沈澱に吸着させて濃縮し，酸性溶液中で亜鉛で還元し，そのとき発生するヒ化水素をヨード液に吸収させモリブデン溶液を加え生ずる青色錯体の吸光度を測定した。その吸収スペクトルを**図8**に，ヒ素濃度と吸光度の関係および濃度直読の場合の関係線を図**9**に示した。これから明らかなように近赤外域でも良好な直線性が得られ，精度の高い定量ができる。また，Conc.ツマミを使用すれば，ディジタル表示値をMULTI FACTOR, MULTI SELECTの組合せにより濃度値に合せられ，検量線グラフから逆算して求める必要はなく，直接ディジタル表示されることがわかる。

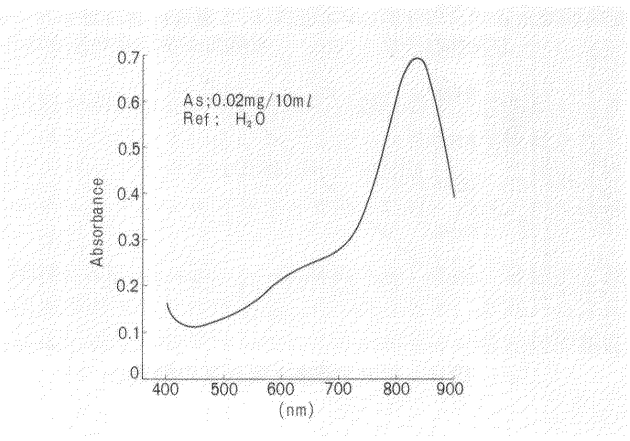


図8　ヒ素の吸収スペクトル

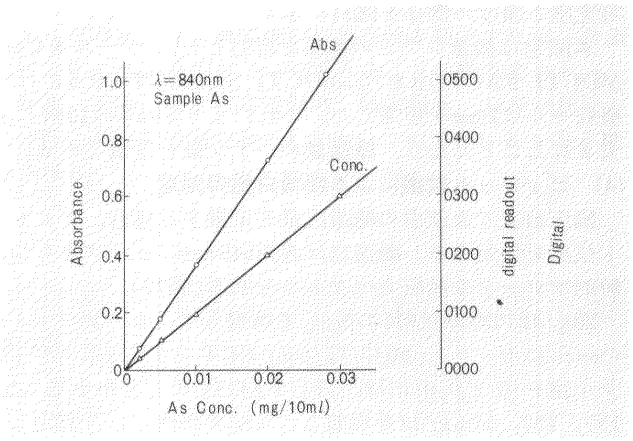


図9　ヒ素濃度と吸光度の関係

(3) シアンの測定

最近，環境整備などでシアンの分析が極めて重要になっている。われわれは，JIS K0102-1971（工場排水試験方法）に定められているシアン分析手順に従ってクロラミンT溶液を加え,このとき生ずる青色(CN－ピラゾロン発色)

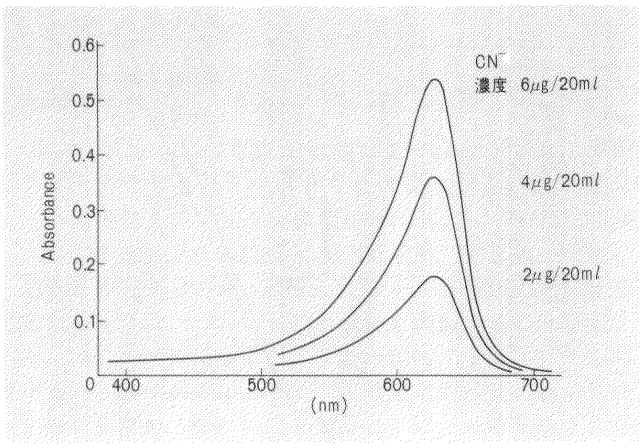


図10 シアン錯体の吸収スペクトル

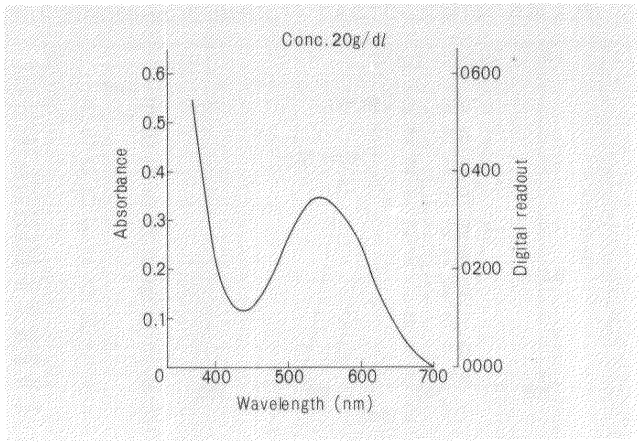


図12 ビュレット試薬による総蛋白の吸収スペクトル

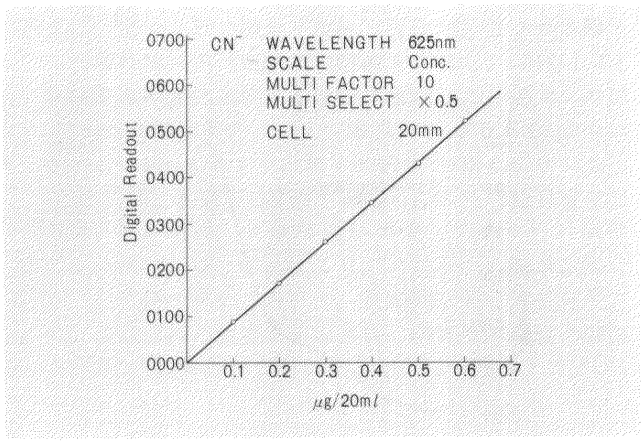


図11 シアン濃度と吸光度の関係

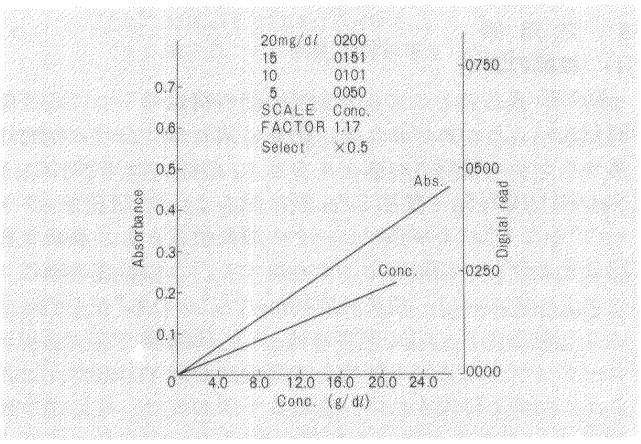


図13 吸光度と濃度および濃度直読

を測定した。**図10**に吸収スペクトルを示したが，波長ピークは625nmにある。次に濃度を変えて，それぞれ発色させ吸光度と濃度の関係を**図11**に示す。

本測定は微量シアンの検出を目的とし，スケールをConc. MULTI FACTORを10，MULTI SELECT×0.5として，吸収セルは20mmを使用した。これによりScaleは10倍に拡大されたことになり，極微量のシアン量を定量できる。

(4) ビュレット試薬による総蛋白量の測定

臨床検査で血清中の総蛋白量を定量する場合，ビュレット試薬を使用する。総蛋白は波長540nmにピークをもつ比較的ブロードな吸収スペクトルを示す(**図12**)。

20g/dlの標準試料(牛蛋白)を調整して，モードツマミをConc.にセットし，MULTI SELECT ×0.5としてディジタル値を 0200 にMULTI FACTORで合わせた。次に150，100，50mg/dlを調製し，これを盲検として測定したところ，それぞれ 0151 ，0101 ，0050 とディジタル表示され，極めて良好な結果が得られた。**図13**に測定結果を示す，高い信頼性で直接濃度が読みとれるから検体数が多い場合には好適である。グラフ用紙による算出が省け，読み取り誤ち等がなく精度が向上する。

(5) 血清乳酸脱水素酵素の測定(紫外部測定法による)

LDH(乳酸脱水素酵素)は心筋硬塞，肝疾患，血液疾患などの臨床検査に測定される酵素である。本測定は，波長366nmまたは340nmの紫外域における補酵素NADHの吸光度変化量を測定してLDHの活性値を求める方法である。本実験ではD_2ランプ光源を用いて波長340nmを使用した。酵素反応は一定の温度条件で行う必要があり，恒温セル室付属装置を使用し，記録計で反応過程をチャートに記録追跡し，かつプリンタで1 min当りの吸光度の変化を印字した。

図14に102形 本体に恒温セル室付属装置を装着した状態を示す。本付属装置は5～40℃間の温度コントロールが可能である。標準血清はEMZA-TROL，試薬はベーリンガー製テストコンビネーションを使用し，セル室温度は25℃一定に設定した。

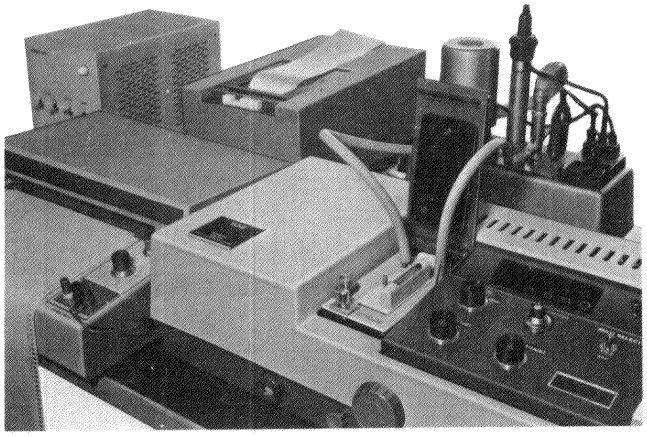


図14 恒温セル室付属装置の装着

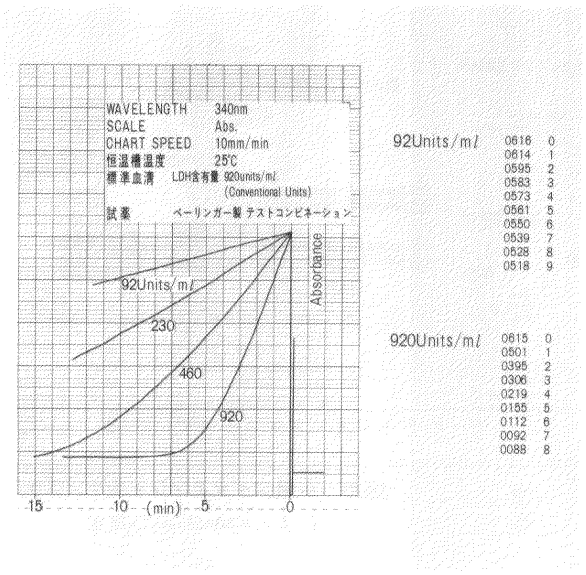


図15　血清中の乳酸脱水素酵素量と吸光度の変化

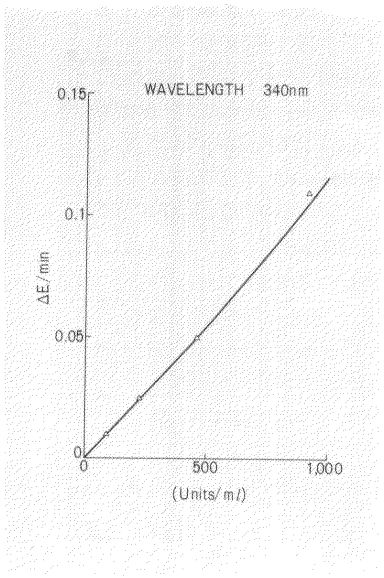


図16　血清中の乳酸脱水素酵素量とNADHの吸光度変化量との関係

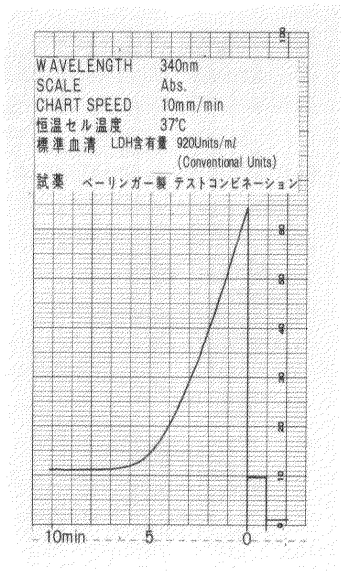


図17　血清中の乳酸脱水素酵素量と吸光度の変化

次にあらかじめ基質液3.0ml，血清0.1mlを吸収セルに入れておき，NADH 0.05mℓを滴下し攪拌棒で攪拌して，素早く試料室蓋を閉じる。同時にプリンタおよび記録計を連動とし，プリンタには1分間毎の吸光度を印字させた。**図15**に記録計による血清濃度に対する吸光度一時間変化の記録およびプリンタで1分間毎の吸光度を印字した結果を示す。**図16**には血清濃度と1分間当りの吸光度変化量ΔE/minの関係を示すが，よい直線性が得られている。102形では酵素反応UVテストが簡単にかつ精度よくできるので，日常臨床検査に有用であり効力を発揮するものと考えられる。なお，温度37℃に設定して同様に吸光度変化を記録した結果を**図17**に示した。

(6)　少量スイクエンシャルサンプラによる測定

一般に，連続して多量の試料を迅速に分析する場合は，その度毎に吸収セルに試料を移して測定するのは時間を要するので，スイクエンシャルサンプラを使用するのが便利である。

図18に102形に少量スイクエンシャルサンプラを装着した状態，**図19**にはその構造略図を示した。

セル部ロートから試料を1～2ml入れると，セル透光面に試料が満される。サンプラには減圧装置（アスピレータまたは真空ポンプ）とバルブとがセル部出口に接続されており，バルブを押せば試料が外に排出される。このようにスイクエンシャルサンプラを使用すれば，迅速，かつ連続的に測定できる。

図20にKM_nO_4 aqによる実測例を示したが，最初の1回は前液の残液のため吸光度が若干異なるが，2回めの注入からは，正しい値が得られることがわかる。吸光度で測定され，かつ検量線も良好な直線性が得られている。

4.　結　　言

以上102形 日立ディジタル分光光度計について，その特長，利用面の概要を述べた。ディジタル計測は時代の趨勢でありその有用性，濃度直示の実用性を駆使すれば，計測の省力化，迅速分析などに効用あることは確実である。

今後，工場における品質管理，臨床検査，JIS分析などの分野に不可欠の測定器として大いに利用されるものと期待される。

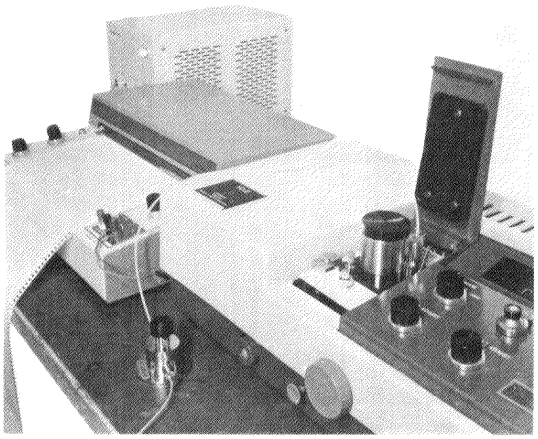


図18　少量スイクエンシャルサンプラの装着

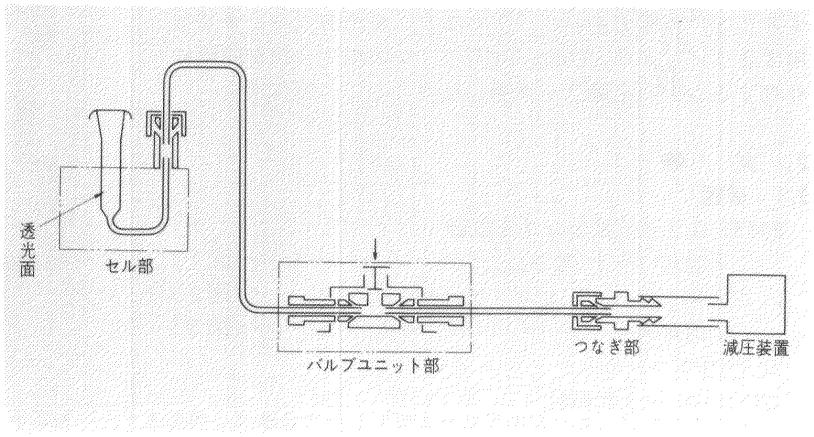


図19　少量スイクエンシャルサンプラの構造略図

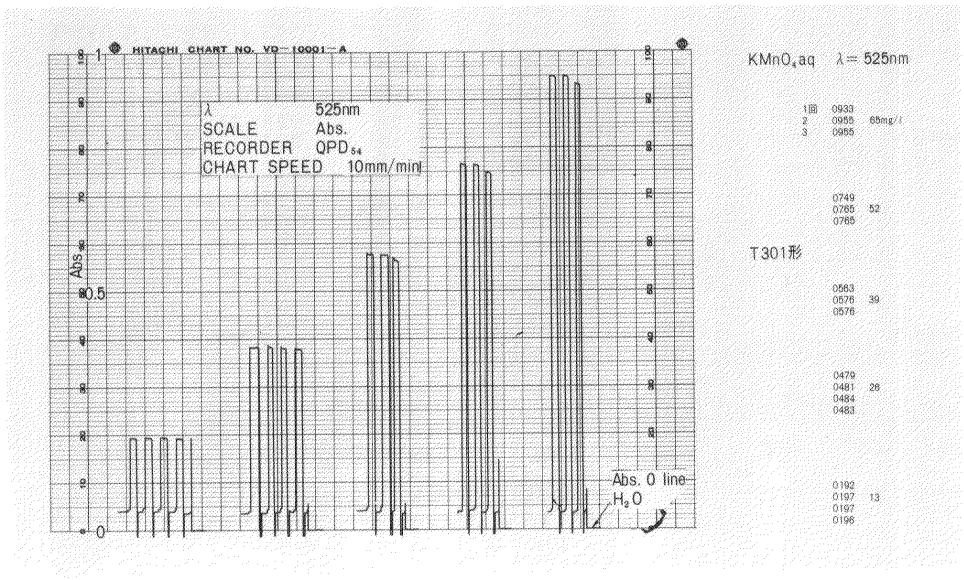


図20 少量スイクエンシャルサンプラによるKMnO$_4$aqの測定

U. D. C. 543. 422. 5. 062 : 665. 733. 038. 3 : 546. 819

全消費式バーナを用いた208形日立原子吸光分光光度計によるガソリン中の鉛の定量

山田英雄* 内野興一*

1. 緒 言

ガソリンにはアンチノック剤として有機鉛化合物が添加されている。現在公害を防止する手段として，ガソリン中の鉛を原子吸光法によって測定する方法が注目されてきた。ここでは208形 日立原子吸光分光光度計を使用して測定した結果について述べる。

ガソリン中の鉛は，以前より原子吸光法により定量が行われていた[1]しかし，有機鉛化合物は揮発性であるため，種類によっては，予混式バーナの噴霧室中での蒸発が異なるために，一般にアンチノック剤として混入されている4メチル鉛(以下「TML」という)と4エチル鉛(以下「TEL」という)は，有機溶媒に希釈させ測定すると，鉛の含有量が同じでも吸光度が異なってくる。このため，TMLとTELの混入割合の不明なガソリン中の鉛は，予混式バーナで定量することは困難であった。このほど，全消費式バーナを使用することにより，TML，TELの二つの鉛化合物が同時に存在する場合の定量法が判明したのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 装置

208形 日立原子吸光分光光度計

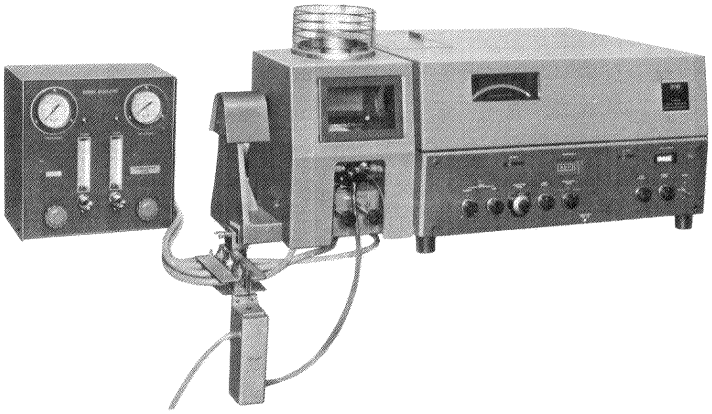
予混式バーナ(標準品)……(図1)

プレミックスアトマイザーバーナ……(図2)

全消費式バーナ……(図3)

日立Pbホローカソードランプ

QPD54形 卓上記録計



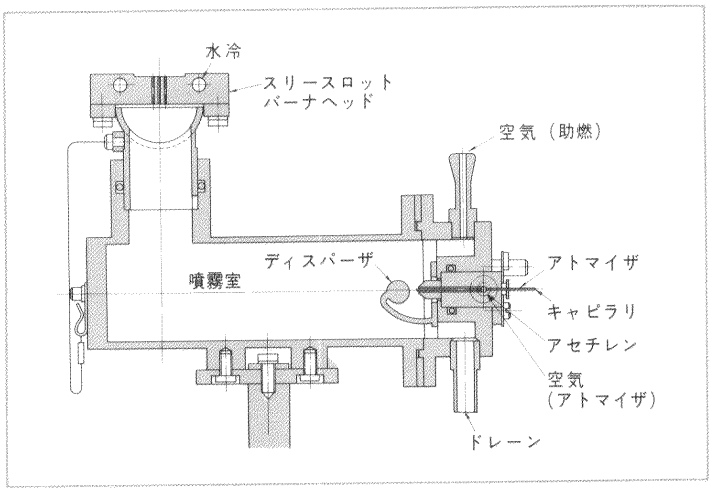


図1 予混式バーナ

* 日立製作所 那珂工場

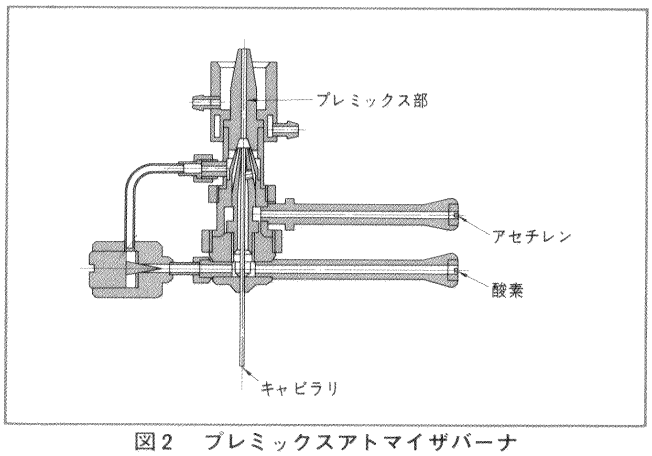


図2　プレミックスアトマイザバーナ

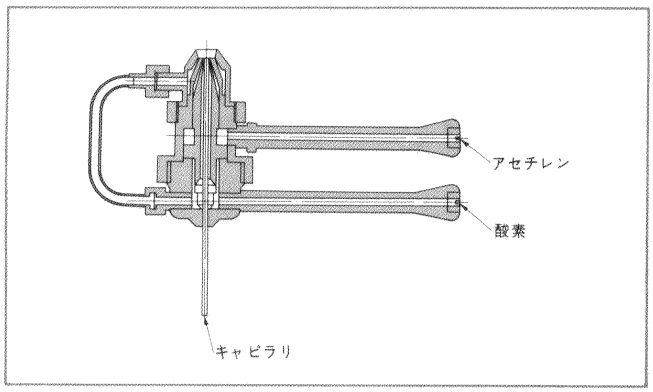


図3　全消費式バーナ

2.2　実験項目

(1)　メチルイソブチルケトン(以下「MIBK」という)を溶媒としてのTMLとTELの予混式バーナでの測定。

(2)　イソプロピールアルコール，シクロヘキサン，イソオクタンを溶媒としてのTMLとTELの予混式バーナでの測定。

(3)　MIBKを溶媒としてのTMLとTELのプレミックスアトマイザバーナでの測定。

(4)　MIBKを溶媒としてのTMLとTELの全消費式バーナでの測定と他の溶媒との吸光度の比較。

3.　実験結果と検討

(1)　原子吸光法で最も安定なため用いられている有機溶媒のMIBKを溶媒に使用してTMLとTEL（共に10μg/mℓ：Pb）を予混式バーナで測定すると，**図4**に示すように吸光度はTML(10)：TEL(3)の割合で異なってくる。

このことは，TrentによってA.A.Newsletter Vol4, 348 (1965)[2]に報告されており，予混式バーナならどのようなものでもこの現象は避けられない。したがって，予混式バーナでMIBKを溶媒に用いる場合には，ガソリンに含まれているTMLとTELの混合比を知っておいて，同じ混合比の標準液を作成して測定しなければならないので，極めて面倒であり，実用的でない。

(2)　他の溶媒，イソプロピールアルコール，シクロヘキサン，イソオクタンを用いてTMLとTEL（10μg/ml：Pb）を予混式バーナで測定すると，**図5**に示すように予混式バーナであっても，イソプロピールアルコール，シクロヘキサン，イソオクタン，を溶媒として用いるなら，TML，TELの吸光度の違いはMIBKに比べてはるかに少ない。しかし，若干の差を生じ，精密測定には不適当であることが明らかである。

(3)　MIBKを溶媒として用い，TMLとTEL（10μg/mℓ：Pb）をプレミックスアトマイザバーナで測定すると，**図6**に示すようにTML(2)：TEL(1)の割合で吸光度の差が少なくなる。これは予混式バーナよりプレミックスアトマイザバーナは予混部分が少ないため，有機物の蒸発が少なくなるためと考えられる。

(4)　予混部分のない全消費式バーナを用いて，MIBK溶媒で測定すると**図7**に示すように，TMLとTEL(10μg/mℓ：Pb) 2つの有機鉛化合物では全く吸光度は同じくなる。これは有機物の蒸発がないためと考えられる。しかも，MIBKを用いると**図8**に示したように他の溶媒，シクロヘキサン，イソオクタンを用いた場合より吸光度もすぐれており，20～60％増となる。

以上のことから，MIBKが最適溶媒であると考えられる。

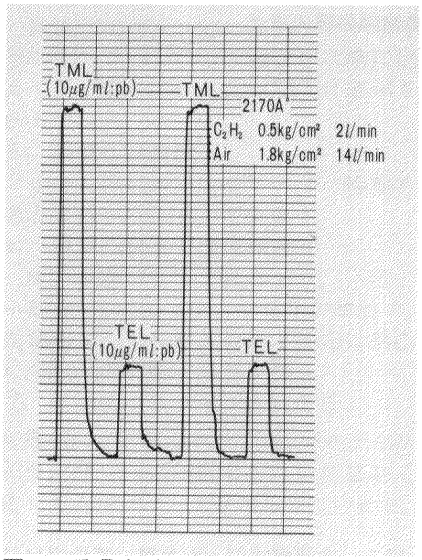


図4　予混式バーナによるTMLとTEL（MIBK溶媒）の吸光度比

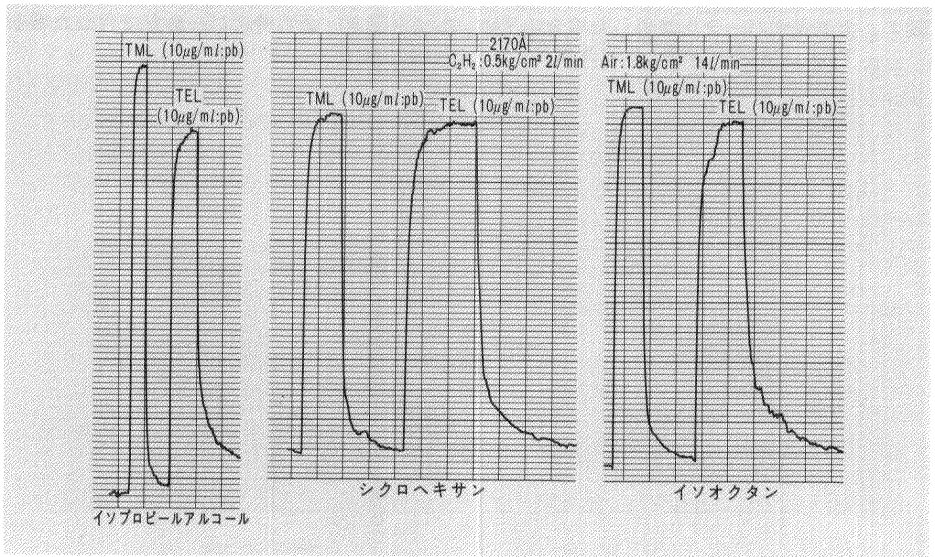


図5　予混式バーナを使用した場合のイソプロピールアルコール，シクロヘキサン，イソオクタン溶媒によるTMLとTELの吸光度比

4. 測定例

試料は，ガソリン1 mℓをMIBKで100 mℓに希釈して調整した。また，検量線用標準液は，TMLをMIBKで希釈して，2，4，6，8 μg/mℓ:Pbのものを作成した。この標準液から作成した検量線より試料中の鉛を定量した例を**図9**に示す。検量線は直線性を示し，良好であり，供試ガソリン中には約300 ppmの鉛を含有していることが測定された。

5. 結　言

以上の実験で明らかなように，ガソリン中の鉛を原子吸光法で測定する場合には，全消費式バーナを使用することが必要である。全消費式バーナを用いれば，TMLとTELの吸光度が同じになるので，ガソリン中のTMLとTELの混合比が不明であっても正しい鉛量が測定できる。ガソリンをMIBKで希釈しTMLかTELで標準液を作り，検量線を求めて定量することができる。

■参考文献

1）下村，保田，長谷川，復見訳:原子吸光分析，広川書店

2）Trent:A. A. Newsletter Vol4，348（1965）

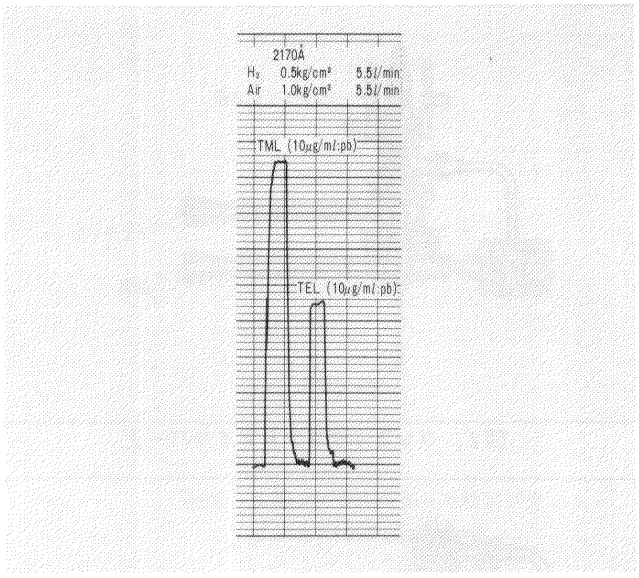


図6　プレミックスアトマイザバーナを使用した場合のTMLとTEL（MIBK溶媒）の吸光度比

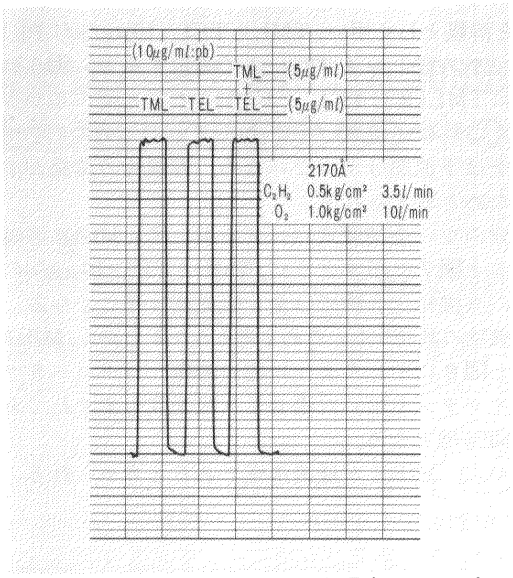


図7　全消費式バーナを使用した場合のTMLとTEL（MIBK溶媒）の吸光度比

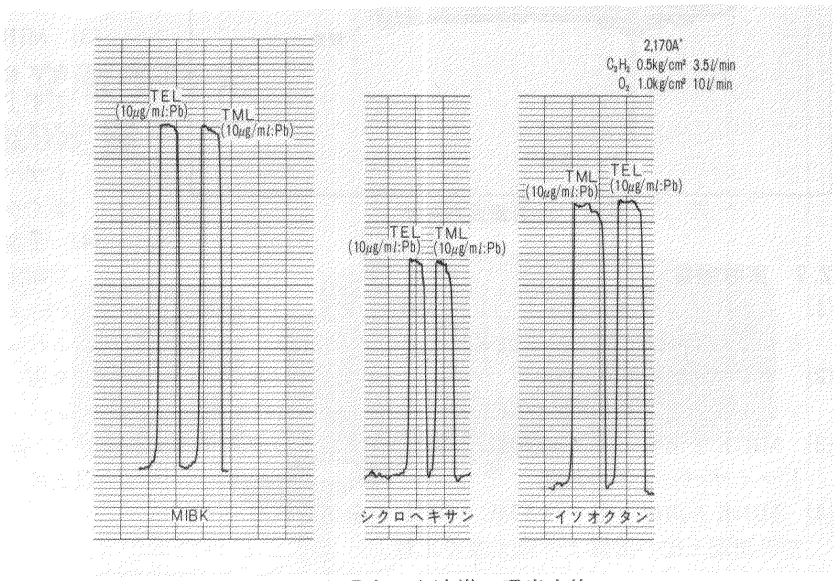


図8　全消費式バーナを使用した場合の各溶媒の吸光度比

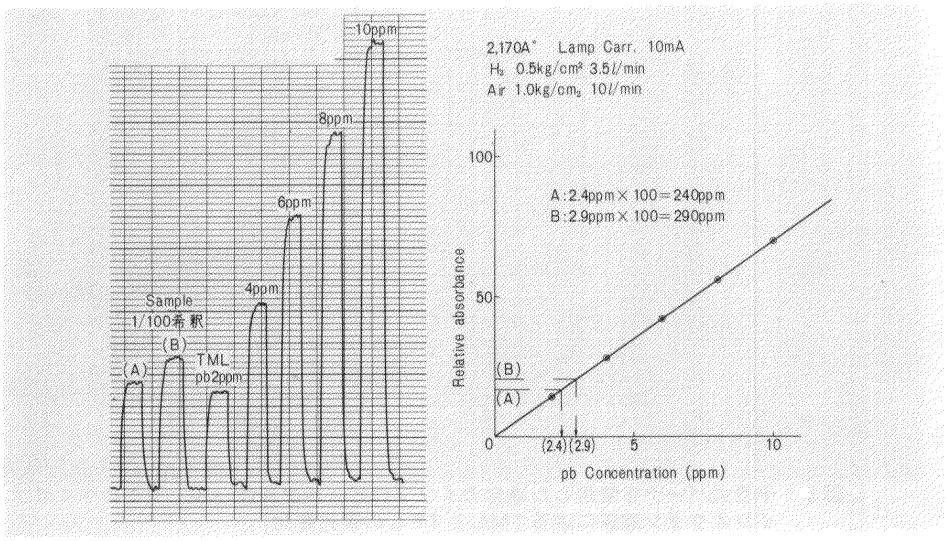


図9　全消費式バーナを用いてのガソリン中の鉛の測定例

新製品紹介

高分解能スペクトルのS/N改善に

A-1600B形 日立シグナル平均化分析装置

A-1600B形 日立シグナル平均化分析装置は，日立が多年蓄積してきたマルチチャンネル分析の技術とICおよび高速コアメモリを駆使した独自なディジタル分析器です。

本装置は高分解能サンプリングが可能な1600点の記憶チャネル数をもち，積分，微分，スムージングなど優れたデータ処理機能を備えています。操作は簡単で，メインテナンスフリーですから安心してご使用いただけます。また，使用目的に応じた種々のプラグインユニットシステムを採用し，NMR専用ユニット，汎用の高速サンプリングユニット，マルチスケーラ内蔵の高速サンプリングユニット，干渉分光用フーリエユニットなどが完備されています。

■特　長

1．高分解能サンプリングです

1600チャネルのメモリアドレスをもっています。

2．各種データ処理機能を完備

レベルシフト，積分，微分，スムージング，$\times 2^{\pm n}$，サブメモリ間の加減などのデータ処理を押ボタン1つで瞬時に行います。

3．高速分析が可能です

最高サンプリング周期を10μsecまで設定できます。

4．S/N改善の進行状態が直接観察可能

繰返しスキャン毎に入力シグナルを平均化していますので，雑音が次第に消えてゆく様子がそのままCRTに表示されます。

5．簡便な操作性

4つの押しボタンですべての操作を確実に行なうことができます。

6．コンパクトで高信頼度

IC，多層プリント板により，一段と小形化されていますので保守が簡便で，長期間にわたってきわめて安定に動作し，故障の心配がありません。

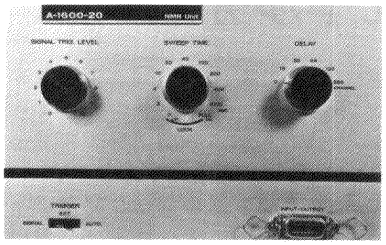
7．用途別プラグイン方式です

専用および汎用の平均化，マルチスケーラ，フーリエ解析など，分析目的に応じた各種ユニットがそろっています。

■プラグインユニット

A-1600-20 NMRユニット

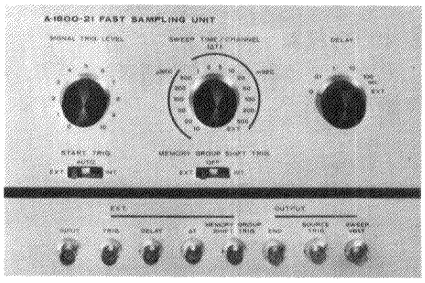
本ユニットは主として日立NMR分析装置（R-20B形，R-22形，R-24形）と接続し，そのシグナルのS/N改善を目的に使用する専用ユニットです。入力シグナル，トリガシグナル，分析結果を記録計に読出す出力シグナルなど，すべて1つのマルチコネクタを通じて送られます。また，トリガシグナルとして標準サンプルのシグナルトリガ，外部トリガ，自動トリガの3つのモードをもっています。



A-1600-21 高速サンプリングユニット

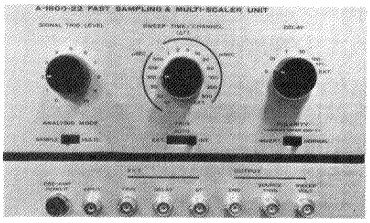
本ユニットは100μs以下の高速アナログシグナルのサンプリング分析あるいは平均化分析が可能な汎用ユニットでサンプリング周期△T（分析時間／チャネル）が10μs～0.5sの広範囲で使用することができます。その用途はラピッドスキャン，NMR，干渉分光，医用脳波スペクトル，エンジンのシリンダ内圧測定などのシグナル平均化，またはS/N改善および一般の高速現象のメモリスコープなど多くの分野にわたっています。

さらに特別な機能として，繰返し現象の時間経過によるスペクトルの変化を自動的に分析し比較することができます。



A-1600・22 高速サンプリング＆マルチスケーラユニット

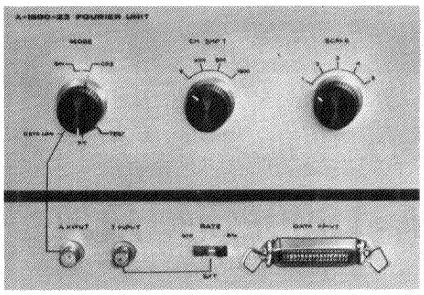
本ユニットはアナログシグナルのサンプリング分析モードのほか，パルス計数のマルチスケーラモードの分析機能をもっています。前者はA-1600-21高速サンプリングユニットと同一仕様の機能をもちます。マルチスケーラモードでは，サンプリング分析と同じ△Tで設定された時間毎にパルスシグナルを計数しながら計数率の変化を測定します。たとえば，高分解能質量分析計やイオンマイクロ分析計のように検出器に入るイオン電流が微少でパルス計数が必要な場合には，このマルチスケーラモードが有効です。また，電流が多くなってDC入力に切換えたときには，サンプリング分析モードが使えますので，本ユニットはこのような目的に非常に便利です。そのほか，マルチスケーラには中性子またはイオン飛行時間分析，短寿命放射能半減期測定など種々の利用分野があります。



A-1600-23 フーリエユニット

本ユニットは070形 日立遠赤外干渉分光装置用に開発されたリアルタイムフーリエ変換用のユニットで，ディジタル(並列)入力された干渉図形データを，1600点（800または400点）のスペクトルに変換します。フーリエ変換はCOS変換またはSIN変換ができますが，変換中常にスペクトルをモニタすることができます。一定時間毎にサンプリングされたデータを入力すれば，5Hz以下の各種振動や雑音の周波数スペクトルがリアルタイムで得られます。入力データ点数に制限はありませんが，1600点が標準で，1024までは2のベキ乗でプリセットできます。

A-1600Bのデータ処理機能はそのまま使用できるので，一次微分スペクトル，二次微分スペクトル，積分スペクトル，スペクトルの平滑化などが自由にできます。



0.8～2.3μmの近赤外域の微弱光の分光測定に 0.5sの高速スキャンができる

072形 日立近赤外偏光干渉分光装置

072形日立近赤外偏光干渉分光装置は，偏光干渉を利用したフーリエ変換分光システムで，近赤外領域測定用に使用されます。従来の分光光度計とは全く原理，方法を異にしており，分散形分光器に用いられるスリットが不要のため，微弱な光エネルギーを無駄なく検知することができます。

本装置の詳細については，すでにTHE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS Vol. 14 No. 5およびNo. 6に掲載しておりますので，ご参照ください。

■特　長

1　短時間測定ができます

1スキャンの最短測定時間は0.5sなので，反応追跡または短時間発光の測定に便利です。

2　多重スキャン

データ処理装置は，多重スキャンによる干渉図形の平均化と記憶を行ないます。したがって，微弱な光エネルギーの高S/N比測定ができます。

3　シンプルで明るい光学系

光軸は一直線であり，2つのポラライザを可視用に交換すれば，干渉縞を直接肉眼で観測することができます。干渉分光方式なので，装置は非常に高エネルギー効率となります。

4　発光測定

吸収測定のワンタッチ切換ができます。

5　小形軽量

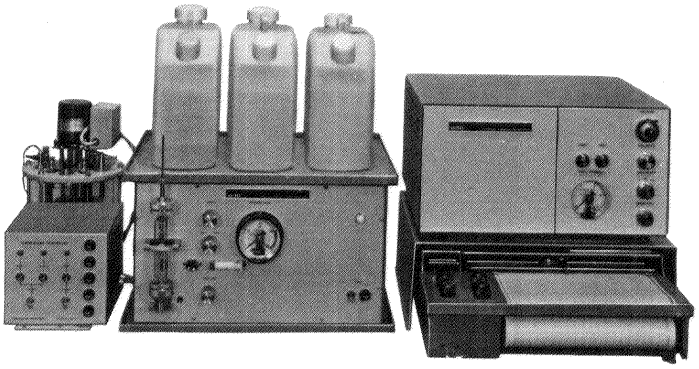
オプティカルヘッドは小形なので，運搬が容易で，応用測定に便利です。

■用　途

1 微弱な発光スペクトル（蛍光・燐光・化学発光）の測定
2 天体発光スペクトルの測定
3 加熱された公害気体の遠隔検出と分析
4 熱分析
5 吸収および反射測定（特に透過率／反射率の低い場合に有効）
6 生化学反応の追跡

多成分を液体クロマトグラフにより分離し 電気量から直接定量する 水質汚染の公害分析に最適

630-C形 日立液体クロマトグラフ



630-C形日立液体クロマトグラフは，世界唯一の流通方式の定電位クローメトリ検出法を採用したクーロメトリックモニタを検出部に用いた液体クロマトグラフで，多成分を液体クロマトグラフにより分離し，電気量から直接定量することができます。クロマトグラフ部，検出器とも，きわめてコンパクトな構造で，検出器はセル抵抗が小さく，応答速度の速い構造になっています。

排水，河川水，海水汚染の公害分析に関連した無機陰陽イオンの検出にその威力を発揮し，また，有機酸，アミノ酸，糖など有機物への応用も可能です。

■分析例

(1)金属イオンの分析

試　　料：5×10^{-7} mole
カ ラ ム：9φ×110mm 40℃
樹　　脂：日立イオン交換樹脂　#2612
溶 離 液：0.2M酒石酸アンモン (pH=4.60) 60ml/h
検出電位：+0.22V vs Ag−AgI
チャートスピード：160mm/h
水銀などを含む公害金属成分の分析に適用できます。

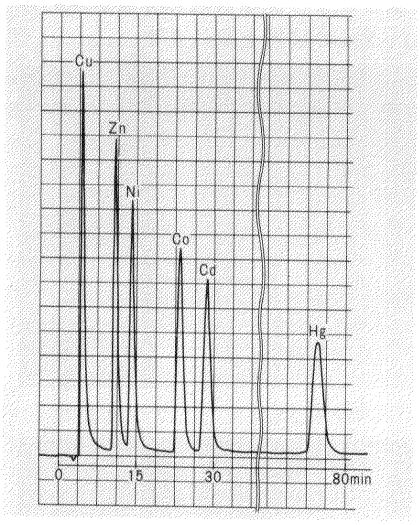


図1　金属イオンの分析

■特　　長

1 多成分を1回のサンプリングで分析できます。

分離部と検出部から構成されていますので，1回のサンプリングで，含有成分が短時間で定性定量できます。

2 検量線が不要です。

電解はファラデーの法則に従って行われますので，各々の成分の電流効率が100%であれば，検量線なしに，ピーク面積から各成分の当量数が直接求められます。

3 高い検出感度です——1×10^{-9} mole

1×10^{-9} mole (Cd^{++}) の検出が可能で液体クロマトグラフの検出器としては最高の感度です。

4 周囲温度の影響を受けません。

電気量で測定するため，検出感度の温度による影響はありません。

5 高流速(120ml/h)により分析時間が短縮されます。

最高120ml/hの流速下でも電解反応が十分に進行しますので，分析時間が短縮されます。

6 目的成分を選んで検出することができます。

電解電位を適当に選ぶことにより，液体クロマトグラフィで分離困難な場合でも，検出の段階で目的成分を分別できます。

■原　　理

クロマトグラフ部付属のサンプラに吸入された試料は，イオン交換樹脂などの分離材の中を展開液によって流され，各成分に分離されます。分離された成分は，電位を一定に調節されている作用極と対極からなる電解セルに入り，電解されます。このとき流れた電流がレコーダに記録され，その電気消費量から，目的物質の定量が行われます。

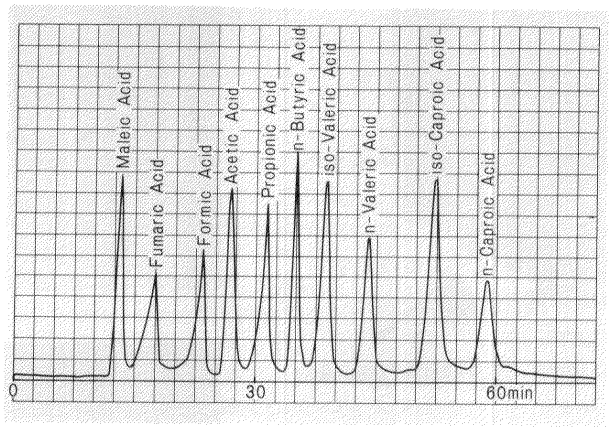


図2　有機酸の分析

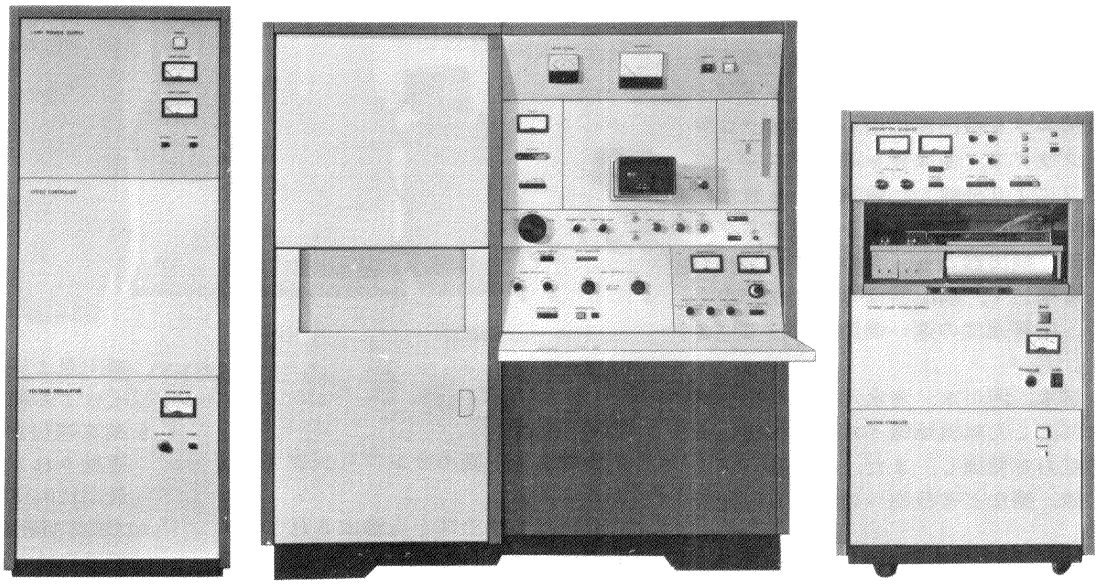
(2)有機酸の分析

試　　料：$0.5\sim1.0\times10^{-7}$ mole
カ ラ ム：9φ×540mm 54℃
樹　　脂：日立イオン交換樹脂 #2613
溶 離 液：10%メチルセロソルブ水 (W/W) 60ml/h
検出電位：+0.45V vsAg-AgI
チャートスピード：240mm/h
食品中の有機酸分析に有効です。

最高回転数 72,000rpm
世界最大の遠心力417,000gが得られる

282形 日立分析用超遠心機

282形 日立分析用超遠心機は，従来，UCA-1A形として好評をいただいていた分析用超遠心機の性能を大幅に向上させた新形で，特殊合金製チタンロータを採用し，最高回転数72,000rpmで，世界最大の遠心力417,000×gが得られます。また，Schlieren法，干渉縞法，吸収走査記録法（特別付属品）の3つの光学系を，試料と測定の目的によって容易に選んでいただくことができます。



電　源　　本　体　　吸収走査電源

これらのすぐれた性能により，蛋白質，核酸，ウイルス，酵素などの天然高分子およびポリスチレン，ポリエチレンなどの人工高分子の分子量，形状または分子間の相互作用，沈降定数の測定などの基礎研究および応用分野をさらに広げることができます。

■特　長

1　ロータ保証回転数72,000rpm

特殊チタン合金製ロータを採用し，世界最大の遠心力が得られます。

2　全自動加速制御システム

ボタンを押すだけで，設定した回転数が得られます。

3　回転数の設定は137段

回転数は高速1,000rpm，低速100rpmの間隔で設定できます。

4　交換容易な3つの光学系

Schlieren法，干渉縞法，吸収走査記録法の3つの光学系が試料と測定の目的によって自由に選べます。

5　ロータ温度制御　±0.02℃以下

比例微分制御方式により，0～130℃の広い範囲で高い制御精度が得られます。

■3つの光学系

1　Schlieren法（図1）

遠心中のセル内に生ずる界面の屈折率勾配の変化がピークとして観測され通常の沈降測定に用いられます。ピークの移動から沈降係数が計算され，また，ピーク形状から成分の不均一性とその割合および沈降係数の分布が求められます。試料濃度　0.1～2%の試料を用います。

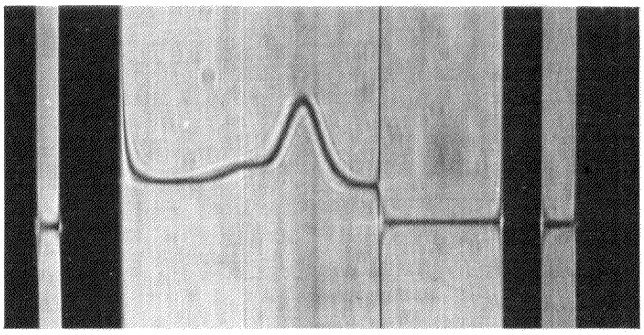


図 1

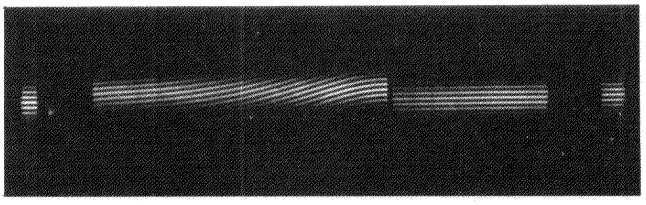


図 2

2　干渉法（図2）

干渉縞の移動が試料の濃度に比例しセルの各位置におけ濃度度が求められますので，沈降平衡法における濃度分布のより正確な測定に用いられ，分子量測定の精度を一層高めることができます。屈折率の差の絶対値が得られます。

試料濃度0.05～0.5％の試料を用います。

光学系はSchlieren法と共通で，運転中でも切換えることができます。

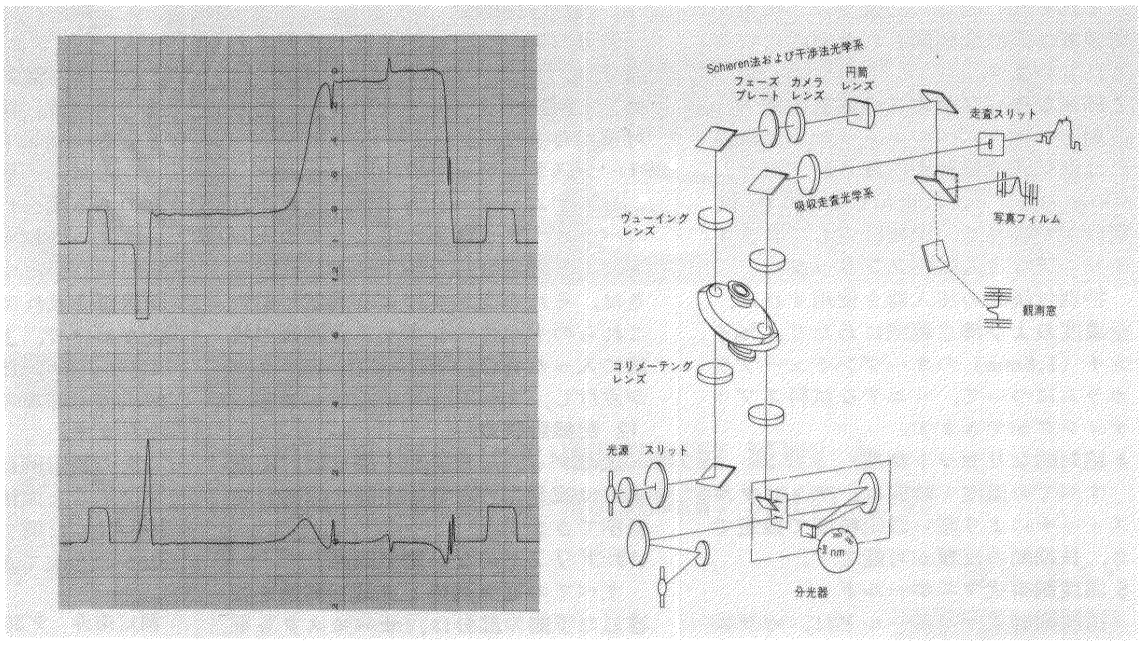


図3

3　吸収走査記録法（図3）

蛋白質，核酸など特定波長領域で強い吸収を示す試料の沈降速度法および平衡法の測定に用いられます。セル内各位置の絶対濃度が求められます。

分光器による単色光を用いていますので，吸収領域の異なる物質の混合物について，それぞれの濃度分布を独立に決定できます。

試料濃度　蛋白 0.01～0.1%　核酸 0.002～0.02%

この光学系はSchlieren光学系と別の光路を用いていますので，同時に記録できます。

走査記録方式はセル像の走査と同時に記録されますので，吸収写真法における現像の必要がなく，直接観察できます。

また，色消しレンズを用いていますので，紫外から可視までいつでも簡単に波長を変えて記録できます。

全自動操作ができ
優れた分析精度が得られる

F30形PERKIN-ELMERガスクロマトグラフ

分析精度は，ガスクロマトグラフの性能を評価するうえでの最も重要な基準の一つです。最近，研究部門に対する課題はますます増加する一方です。より高い分析精度に対する要求は一層高まりつつあるのに，反対に優れたオペレータはますます得難くなっています。これを解決するには，自動化の推進とより高精度の装置の採用以外にありません。

パーキンエルマーは，完全自動のサンプリングシステムとコンピュータにベースをおいたデータ処理装置の採用によるより高度の自動化を進めてきましたが，さらに，これに対しより高い分析精度を実現した装置がF30形ガスクロマトグラフです。

元来，理想的なガスクロマトグラフは，次の条件を備えなければならないといわれています。

1　ガスクロマトグラフに導入された試料は，その試料が採取された元の試料と全く同一の組成であること。

2　各々の成分のピークは較正時のピークと全く同時に同一のプロフィルで現われること。

3　注入されたすべての試料について，ピークの重複があってはならない。

4　システムのコンタミネーションにより，無関係のピークや残留物のピークが出てはならない。

5　検出系の応答は，試料濃度の全領域にわたり一致し，かつリニアでなければならない。

F30形ガスクロマトグラフは，特にこれらの点に留意して製作されたもので数々の新機軸が性能の向上に寄与しています。これらの点からF30形は現在の最高のガスクロマトグラフであるといわれていますが，さらに重要なことは，未熟練のオペレータでも，熟練者と同様にこれらの性能が発揮できるということです。

■特　長

1 高精度の流量制御

それぞれの測定に必要なガス流量制御装置は，温度制御された室内に収容されています。

2 簡単なキャリヤガスの流量設定

両方のカラムへのキャリヤガス流路には電気式流量計が内蔵されており，その出力をメータに指示しますので，流量設定が容易で，反覆設定もできます。

3 リニアな注入試料スプリッタ

特別付属品の注入器を使用すれば，全濃度および沸点範囲にわたり，1/16インチ（1.6mm）のオープンチューブラカラムについて，リニアな試料スプリティングができます。

4 絶対的なリセット精度

すべての温度と時間は，ディジタルスイッチにより高い設定精度で設定でき，長期間の反覆が可能です。

5 温度制御式マニホールド

温度制御式マニホールドは，カラムと検出器間に熱的なギャップをなくしますので，試料の凝縮が起きません。

6 誤操作のないTCDシステム

安定なTCDは，全く新しい一定平均ブリッジ抵抗回路を採用していますのでキャリヤガスの熱伝導度に関係なく，安定な設定とフィラメント温度の制御ができます。

7 全自動操作

自動サンプリング，データ処理および内蔵式の自動プログラム反覆装置などの特別付属装置を使用すれば，100種の試料まで完全な放置運転ができます。

8 正確な注入口温度

注入口ゾーンに使用されている閉回路温度制御装置は，ディジタルスイッチによりセットされ，従来のON-OFF方式より，はるかに優れた精度，安定度，再現性を保証しています。

9 パラメトリックアンプ

全トランジスタ式パラメトリックアンプは，どんな積分器やコンピュータシステムに対しても十分な性能を保証しています。

10 過熱保護装置

装置内部の温度制御されたすべての部分は，キューリーポイント方式の過熱しゃ断回路が内蔵されており，過熱対策が万全です。

11 システムチェック方式

システムチェック方式は，それぞれのパラメータが前面パネル上でのセットにより測定された値に制御されたときは，それをランプにより表示します。これらのすべてのシステムが制御の状態に入った場合，「READY」のランプが点灯し，オペレータに指示します。

12 記録計読取

読取プッシュボタンを押せば，温度または流量などを電位差計式記録計に表示できます。

13 ドリフトのない電気回路

すべての電気回路と流量制御系を収容した下側の部分は，サーモスタットにより温度制御され，熱的効果を除去しています。

14 室温以外での測定

液体窒素の寒剤の使用により−65℃迄の温度での安定な操作のための比例制御ができます。

15 FIDの容易な較正

「メイクアップシステム」は，FIDへのキャリヤガスの流量を一定に保ちますので，一たび，燃焼ガスを調節すれば，カラムの流量を変えても較正は不要です。

水素と空気流路中の圧力制御器と流路調節器の温度制御は，安定度の高い較正を可能にします。

16 正確で再現性の高いリテンションタイム

カラム温度の安定性は900形PE高性能ガスクロマトグラフに使用したものと同一のカラム槽を採用し，カラム温度の安定性が保証されています。また，流量制御系は温度制御されており高い再現性が得られています。

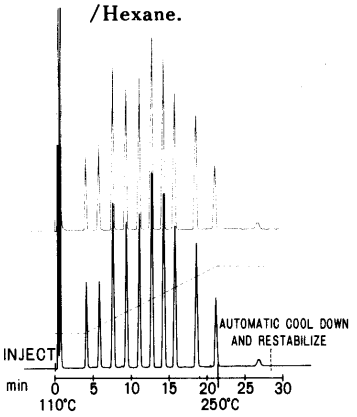
■性　能

ガスクロマトグラフの性能で最も重要なものは，分析条件，すなわちリテンションタイムの再現性です。絶対的なリテンションタイムが再現された場合，カラム槽の電気的，熱的性能，時間と温度の再現性，流量制御系の安定性なども十分に満足すべきものといえます。

さらに，一層厳密にテストを行う必要のある場合は，ピークのリテンションタイムの測定とピーク面積の定量を同時に行います。この定量的な再現性が保証されれば，全体のシステムが完全なわけで，上記のパラメータのほかオペレータ，注入口，カラムの性能，検出器などまでチェックされたことになります。

次の測定例は，F30形のリテンションタイムと面積%の再現性のテストを10回行った例で，優れた性能を十分に知ることができます。

測定条件　F30形 Dual FID
カラム　2本 2m×1/8″ O.D. ステンレス
カラム材　2.5%シリコンE301をAW-DMCSクロモソーブG. 80/100メッシュに使用
キャリヤガス　窒素
流量率　チャネルA 28cm³/min カラム +20cm³/min メイクアップ
チャネルB 30cm³/min
注入口温度　300℃
検出器温度　300℃
カラム槽温度　初温110℃ 4min 8℃/min 終温250℃ 7min
レンジ　×100
試料　0.5μl C_{13}−C_{28} n-Hydrocarbons in Ethyl Benzene /Hexane.



<編集後記>

■H.S.I.NEWSと，H.S.I.DIGESTとの合併第1号をお送り致します，合併の趣旨は冒頭の牧野事業部長のごあいさつの通りですが，今後共宜敷くお願致します。

■本号の巻頭言は，大阪府立大学　武者宗一郎先生にお願致しました。

■大阪大学　湯川泰秀先生と，日製産業㈱　池田専務との対談は，科学新聞1月1日号紙上に掲載されたものをそのまま転載したものです。

■本号より，読者各位のご便宜をはかるため，巻頭言　展望　報文の記事にU.D.C.(Universal Decimal Classification)を付番することに致しました，これをご活用頂ければ幸甚です。

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
February, 1972, Vol. 15 No. 1

昭和47年2月1日　発行
非売品　年6回　毎偶数月発行
発行人　比良清一
編集人　石川直成・岩井孝之
企画　日製産業株式会社
発行　株式会社　日立製作所
印刷　日立印刷株式会社