THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

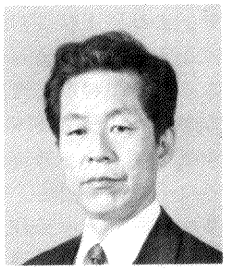
APRIL 1972
VOL. 15 NO. 2

目　次

巻頭言

分析機器雑感

山　本　勇　麓*



約10年前，京都から広島へ赴任したとき，筆者は分光光度法およびその周辺領域を専門として研究している関係上，3度の食事よりも分光光度計が必要であった。日本分析化学会近畿支部の機器分析講習会当時知り合った日製産業の方を通じてEPU-2A形を入手して，着任早々から研究を開始することができた。1年ばかりして，「金属キレート陽イオンによる陰イオンの溶媒抽出による吸光光度分析法」を思いつき，研究室は総力をあげてこの研究に集中するようになったが，分光光度計1台では足りず，その後2～3年の間に乏しい予算をやりくりして，139形とベックマンDU形を改良した島津QR-50形を入手し，合計3台そろうようになった。現在では原子吸光や電導度，放射能などの測定に研究陣が分散しているので，数年前までフルに作動した3台の分光光度計のうち，最古参のEPUは閑古鳥が鳴き勝ちで寂しがっている。上記の金属キレート陽イオンによる抽出有機相を原子吸光にかければ，原子吸光法によって，硝酸イオンやフタル酸などを定量できるのではないかと思いついたのが昭和40年の夏であった。思いつくと何とか実験してみたくなるのが研究者の常だが，手許には装置がなく，また思いつきだけで高価な装置に予算を投入するわけにはいかない。当時広島周辺では東洋工業の研究所にEPU形に付属した初期の原子吸光装置が1台あるだけだったが，その装置を借用して実験したところ，燃焼条件がうまくつかめず失敗であった。苦慮したあげく，日立にお願いして那珂工場で実験させてもらうこととなり，当時研究室に入りたての熊丸君と私の2人で暑い最中に那珂工場まで2～3回出かけた。2人とも原子吸光についてはズブの素人であったが，那珂工場でいろいろと教えていただきながら銅-クプロイン-MIBK抽出液の銅の原子吸光度とフタル酸や硝酸濃度との間に直線性の検量線が得られたときの感激や，広島へ帰って早速タイプをたたき，Anal. Chim. ActaやBull. Chem. Soc. Japanに速報として投稿すべく，夜おそく広島駅前郵便局に投函したときの喜びはいまだに忘れることができない。これで，原子吸光法で有機物や非金属元素の陰イオンを定量できることに確信を得，EPU-2A形に原子吸光を付属させて，この研究を拡張することができた。当時お世話になった日立の方々に深く感謝するとともに，EPU装置には筆者は忘れがたい愛着を覚えるのである。現在では原子吸光の専用器があるので，EPUは退役状態にある。装置というものは自分の女房みたいなもので，愛情をもって適度に使うとよく働くものだが，使用せずにほうっておいたり，大ぜいで共用したりすると手入れも不十分になり，機嫌が悪く故障し勝ちなものである。あいているEPU形を使うよう若い人達にすすめるのであるが，どうもなじみにくいようである。古い型より新しい型を好むのは当然のことかも知れないが，順番を待たなければならないほど混んでいる139形を

*広島大学理学部 分析化学 教授 理博

使うよりは，あいているEPU形を自分の専用にするほうがよほど得策であると思うのだが。ここでEPU形と139形の性能を比較するつもりはない。われわれの研究目的には，両者の性能は全く同じであり，測定の際の手順の多少や，スイッチの数や，回折格子とプリズムの相違などは現在の研究には問題にならない。鉄-フェナントロリンによる鉄1ppm当りの吸光度は両者ともに0.200で全く一致している。それなのになぜ若い人は139形ばかり使うのか，私には古い恋人がソデにされたような気持で不満でならない。この理由をいろいろと考えてみたが，これは装置の色と形が原因ではあるまいかと気付いた。

EPU形は大形で，黒くてツヤがあり，上品な感じがするが，厳然と鎮座している感じがある。これに対し，139形は明るいクリーム色に赤色がきわだち，スマートで軽快である。筆者の学生時代，分析化学の練習実験で天秤を扱うときに，指導してくださった品川先生から「試料を秤量するのは実験の出発点である。以後の実験操作をいくら厳密に行ったとしても，最初の秤量値に誤りがあれば得られたデータは砂上楼閣に等しい。いわんや，そのような怪しげなデータをもとにして理屈をこねるのはもってのほかである。秤量に際しては，便通を整え，雑念を去って，厳粛な気持で天秤の前に座り，天秤箱のガラスに映る自分の鼻が正しくニードルと重なるように姿勢を正してからおもむろにハンドルを回して測定を行うべきである」といわれた。多少オーバーな表現だとしても，測定値の1つ1つが実に大切なものだということを身にしみて教わったのである。約30年前当時の分析化学は重量分析と容量分析が主体であり，機器分析といえば原始的なポーラログラフ，発光分析，比色計などがあるに過ぎず，恩師の石橋先生がドイツから持ち帰られたデュボスク比色計などはさわるのも怖いような気持で取扱わされたものである。装置どころか，グラスフィルタもドイツ製であり，同級生の1人が硫酸バリウムの沈澱をグラスフィルタで濾過して，「貴重なドイツ製品を台なしにしてしまった」と温厚な品川先生からひどく叱られていた光景を思い出すのである。分析機器の入手が困難で，器具薬品が貴重であった時代には1つ1つのデータを得るのに大きな労力と苦心が必要であり，そのような時代に育った年代の人々にとっては分析機器は黒っぽくいかめしい感じの形のものが似合ったのであろう。現在ではpHメータや分光光度計はどこの研究室にもころがっており，気楽に測定ができる。したがって，その形もスマートで軽快なものが好まれ，色も明るくなってきている。このようなことが，筆者の研究室でEPU形より139形のほうへ若い人が集中する原因と思われ，装置のデザインも時代を敏感に反映している点が興味深い。しかし，測定が容易である反面，装置の信頼性や試料の純度や変質などに対する注意が欠け易く，砂上楼閣的なデータを集積して妙な理屈をこねまわす傾向になり勝ちであり，常日頃自戒しなければならないと思っている。

研究とはわれわれ人間と自然との対話にあり，人間どおしが対話によって理解し合うのと同じである。われわれは原子や分子，化合物などの化学種にエネルギーを与え，その応答によって構造を決めたり濃度を測定したりすることができる。この対話の手段が分析機器であり，電話にたとえることができよう。電話で多種多様の会話が可能なように分析機器には用途に応じて各種のものがわれわれの前に用意されている。また，交通機関には遠くへ速く飛べる飛行機のような装置から古くから活用されている自転車までいろいろあるが，しかし近距離から無限の遠距離まで1種類の交通機関でカバーすることは不可能である。しかし，分析機器では，γ線領域からマイクロ波領域までカバーできる巨大な装置の出現は不可能なのであろうか。また，ケイ酸塩，（岩石や土壌）などの自動分析器なども出現して欲しいと思う。

U.D.C. 535.853.26+535.853.36

展　望

分光光度計のあゆみ

中　村　弘　陸*

1940年代に市場に現れた分光光度計は理化学装置の中で歴史も古く，普及度も広い。それを大別すると7機種に分けられるであろう。

国内の製品については読者がよくご存知のことと思うが，Industrial Research誌の1971版Instruments Specifier Annualにリストアップされた製品を数えると，右表のようになる。

区　分	メーカー数	製品の種類
1.紫外可視分光光度計	38社	104
2.赤外分光光度計	12〃	37
3.ラマン分光光度計	6〃	10
4.発光分光分析計	8〃	25
5.原子吸光分析計	16〃	37
6.分光蛍光光度計	8〃	15
7.分光偏光光度計	4〃	10

* 日立製作所 那珂工場 副技師長 理博

これら分光光度計をその測定対象からみると，紫外可視分光光度計は分子・原子およびそのイオンの吸収スペクトルを測定するのが主な仕事であり，一部反射光および色の測定にも使われている。赤外分光光度計は分子および分子イオンの吸収スペクトルを測定してその分子構造解析および化学成分同定に使われる。ラマン分光光度計は分子及び分子イオンからラマン散乱される散乱光スペクトル（赤外吸収スペクトルと相対応する）を測定して，赤外分光と同様分子構造の解析および化学成分の同定に使われてきた。発光分光と原子吸光は共に原子あるいは原子イオンの発光または共鳴吸収によって元素成分の化学分析に使われる。前者は同定ができるが後者は定量分析に限られる。蛍光光度計は分子または分子イオンから放射される蛍光スペクトルを測って化学成分の同定および定量分析に使われる。その主な応用分野が生化学，臨床病理学，薬学，食品化学，法医学および犯罪科学，環境汚染分析，無機化学，公衆衛生，ならびに自然生成物化学など広くかつ新しい分野に絶えず広がりつつある。偏光分光光度計は分子および分子イオンの吸収スペクトルの偏光特性，特に偏光回転分散や円偏光分散を測定して分子構造および分子間相互作用を分析する。その主な分析対象は自然生成物，蛋白，アミノ酸，エンザイム，ステロイド，核酸，炭水化物およびビルス，無機的稀土類醋体などである。

上記区分のうち，ラマン，発光，蛍光は試料の特性発光スペクトル（ラマンスペクトルも二次発光と考えられる）を測定するが，その他のものは吸収スペクトルまたは吸光度を測っている。しかし，いずれも分子・原子およびそのイオンの基底状態のエネルギースペクトルの情報を与えるものである。ラマンスペクトルは赤外吸収スペクトルと同様（選択則の違いがあるが）分子内の核間振動および回転の基底状態の情報を与える。発光スペクトルは原子およびそのイオンの励起レベルと基底電子状態のエネルギー遷移の情報を与える。また蛍光スペクトルは分子またはそのイオンの電子項励起状態（準安定状態）から基底状態へのエネルギー遷移のスペクトルを与える。元来，原子・分子およびそのイオンのスペクトルならびにエネルギー項構造は，その基底状態を起点として特性づけられている。したがって，分光測定によって試料の化学成分を同定または定量するのに，分子・原子の基底状態からのエネルギー遷移に相当する吸収スペクトルに頼ったのは当然である。

以前は分光光度計の主要な役割りは，高い分解能と正確な測光精度で特性スペクトルを測定・再現することであり，ユニバーサルユースとしてできるだけ広い波長範囲をカバーすることが要求されてきた。メーカーもこの基本性能を高める努力を続け，光源・分散子・測光系の開発もこの線に沿って続けられてきた。その結果ほとんどの元素の原子およびイオンのスペクトルならびに広範な分子およびそのイオンの基底状態のスペクトルが分析され，検索用にカード化されるまでになった。この種のスペクトルの構造を精密に分析する分光光度計は今後とも基幹装置として重要な地位をもち続けるであろう。

その半面，分光光度計がスペクトル測定器としてよりむしろ化学分析装置として使われる傾向が多くなってきた。すなわち，紫外可視および赤外スペクトルのわかっている化学物質について，または蛍光スペクトルのわかっている化合物について，直接試料の化学成分を同定しその成分濃度を分析する分析装置としての性格が要求されてきた。そのためにそれぞれの分析目的に適する付属装置が要求され，現在市販の紫外可視分光光度計や赤外分光光度計はそれぞれ数十種に及ぶ付属装置を備えている。日常分析に使用する場合はその分析対象や目的がある範囲に集中し，かつ分析の頻度が高いため，広い応用範囲をカバーする高性能装置よりも，むしろ限定された目的に適する安定性の高い専用器が喜ばれる傾向がでてきたが，原子吸光分析計や蛍光分光光度計も広義の専用器的性格をもつといえるだろう。

専用器としての分光光度計で最大の適用領域は試料中の化学成分濃度の測定である。このために要求される性能は感度（S/N比またはS/B，signal to background）と測光ダイナミックレンジである。測光感度とダイナミックレンジを高めるには光源のエネルギー，単色計のスペクトル分解能，測光系の光感度・増幅度などの装置自体の設計的因子のほかに，さらに根本的な因子が考えられる。それは，専用器の場合，汎用器と違って分析測定原理自体が測るべき化学成分に対する選択性があるほうがよい。原子吸光や蛍光分光が一般の紫外可視・赤外分光測光に比べて分析感度や精度でまさるのはこの選択性のためである。原子吸光で干渉の影響が少ないのも原子の共鳴吸収という選択性のためである。このためにバックグランドが低くなる。

吸収スペクトルを測定する分光光度計においては連続スペクトル光を光源としその試料による吸光度，すなわち透過光の強度を測定する。その測光値には装置関数としての誤差のほかに，試料による光散乱その他の誤差が含まれるだけでなく，被検成分の濃度が低い場合や広いダイナミックレンジにわたって測光分析しようとする場合，常にバックグランドが邪魔になる。これは吸光度測定の宿命ともいうべき性能の限界である。発光スペクトルによる定量分析はこのバックグランドの制約が少ないので，広いダイナミックレンジにわたって分析できるはずである。その意味で，少なくも原理的には原子蛍光が原子吸光よりも定量分析に適しているといえよう。なお，設計のいかんによっては原子蛍光は元素の同定にも使えるであろうし，ラマンスペクトルや蛍光はある種の分析において一般の紫外可視分光光度計や赤外分光光度計より定量分析に適しているといえる。

専用器というカテゴリーを応用分野の面から見ると，医学，生物学，生化学の分野で分光蛍光光度計や分光偏光光度計が多く使われている。これは測定対象が蛍光活性であり，また光学活性なものが多いという特殊性による。一方，この分野では，被検成分を化学的に分離抽出しないで，生体試料の中にあるままの状態で分析する必要がある。この目的に合う装置として356形 日立2波長分光光度計がある。これは複光束分光光度計と異なり，2つの単色計から構成された装置で任意に選ばれる2つの波長の光を測光して多角的な分光分析ができる。この装置が市場に出た当時，多くの人々は従来の複光束分光光度計に馴らされた眼でもって疑問視した。しかし，この装置によって従来の紫外可視分光光度計で得られなかった生物学的に重要な分析が成しとげられるに及んで，多くの注目を集めるようになった。この装置はまた，生物学的化学反応機構の分析にも有効で

あり，最近は簡易な実用形を求める声も多い。昨春米国のAmerican Instrument Co.が同じ種類のBW-1形をアナウンスした。

第2の例として公害計測の分野を見ると，ラボラトリ用として各種の専用器が市場に出てきた。この分野でいち早く製品を出してきたのは赤外線ガス分析計を作っている堀場製作所であろう。また，ユニークな装置として注目されたのはカナダのBarringer Research Ltd.が発表したコリレーション分光測光分析装置である。この装置は分光器の出射スリットの代りに被検成分の吸収スペクトルに相当する多スリットマスクを用いて紫外可視吸光度分析を行うもので，米国西海岸の大気汚染を測定して注目を集めた。この方法は従来の単色計方式に比べてエネルギー効率が高く，かつ被検成分の同定精度が高いので，周期的微細構造をもつ分子スペクトルの分析にすぐれた方法である。

分光光度計の専用器化と平行して，急速に進んでいるのが分析装置の自動化である。その1つはコンピュータとの結合によるデータ処理で，日常分析において，いくつかの分光光度計またはガスクロマトグラフやX-線分析計との総合的分析システム化による分析データのカルテ作り，検索，分析結果の算出などのほか，反応機構の分析などが効率よく行われるようになった。第2に試料の導入および前処理が自動化されてきた。初めはガスクロマトグラフ，薄層クロマトグラフや簡単なピペッティング，滴定または試薬添加，かくはん装置の組合せなどから，特定の分析のための抽出その他の複雑な前処理まで自動装置として組合されるようになってきた。この傾向は医学，生物の分野と公害計測の分野で利用されるようになり，工業における品質管理にも使われている。その先べんをつけたのが臨床化学分析における自動分析であろう。これは分析の省力化が第一の眼目であるが，同時に測定における個人誤差の排除という目的がある。

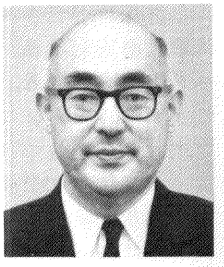
次の時代の分光光度計を考えるのに見逃せない2つの技術がある。その1つは米国のDigilabが赤外分光光度計として売出しているフーリェ変換干渉分光分析装置ならびに，日立の070形 遠赤外干渉分光装置，072形 近赤外偏光干渉分光装置であり，第2が最近のレーザー光源特にチュナブルレーザーおよびエネルギーマッチング検知器の進歩であろう。このように絶えず前進を続ける分光光度計の発達を顧りみるとき，装置の発達は電子回路やシステム設計の進歩に支えられているばかりでなく，常に光源，検知器，分散子，光学系など特殊部品の絶えざる改良・進歩に依存していることが見逃せない。

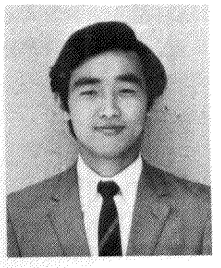
U.D.C. 57.086.12:536.421.4

報　文

生物試料のFreeze FractureとFreeze Etching(Ⅰ)

西占　貢* 上平賢三**





はじめに

Freeze etching法は1957年にSteere[1]によって初めて発表された。その後，Moor (1961)[2)3)]はさらに装置を発展させて，bell jarの中にミクロトームを備えた精巧な装置を作ったが，Freeze etchingの原理はSteereの最初の論文ですでに完成していた。一方，Bullivant[4]は1966年に液体窒素で冷却したmetal blockを用いるFreeze cleave法(またはFreeze fracture法)を発表したが，この方法はさらに発展して，Berkeley形装置として市販されるようになった。

1. Freeze etchingおよびFreeze fractureの方法

グリセリンなどのcryoprotective agentに浸けた生物試料をFreon 12または液体窒素で急速に冷却して，水分を含んだままの状態で凍結し，これを蒸着装置のbell jarの中に入れて，10^{-5}mmHg以上の真空にする。その後，試料を真空の中で加熱して，−100℃まで温度をあげ，ここで液体窒素で冷却したナイフで試料を割る。新しく露出した試料の割面が−100℃であれば，−100℃の氷の飽和蒸気圧は1.10×10^{-5}mmHgであるから，bell jar内の真空がこの飽和蒸気圧よりもよければ，割面の氷がsublimationをおこしてとんでゆく。実際には約1分ほどの間，etchingを行って割面の表面の氷を100 Åほどとばす。

Etchingが終ったあとで，45°の角度から白金・カーボンの蒸着を行い，続いて90°の角度で再びカーボン蒸着を行って割面のreplicaを作る。

この後，試料をbell jarの外に取出して，市販の漂白剤(ハイター，ブリーチなどの商品名で市販されている)の中に沈める。しばらくすると，試料は溶解してreplicaの膜がはがれてくる。次に，このreplica膜を蒸留水で洗じょうしてメッシュにのせ，電子顕微鏡で観察する。以上がFreeze etchingのテクニックの概要であるが，Freeze fractureでは試料を加熱せず，試料温度が−170℃〜−150℃程度の低温で直ちにReplicationを行う点だけがFreeze etchingと異なっている。

2. 装置について

Freeze etchingまたはFreeze fractureのために必要な装置は次のとおりである。

* 京都大学医学部 皮膚病特別研究施設，医博
** 京都大学医学部 皮膚病特別研究施設

(1)真空蒸着装置　少なくとも10^{-5}mmHgの真空に到達できるもの。

(2)bell jarの中に作る装置

A.試料台　試料を固定して－170℃～－150℃の低温に保ち，高真空に達してから，試料台を加熱して試料温度を－100℃に上げる装置。

B.試料温度測定装置　試料台に取付けて試料温度を開接的に測る装置。

C.試料破壊装置　できれば試料は真空中で破壊するほうがよい。

D.cold trap　試料の割面に霜が付くのを防ぐためぜひ必要である。cold metal block法ではblock自身がcold trapとなる。

現在広く使用されているFreeze etchingの装置を大別すると，次の4形式に分けられる。

(1)Balzers形　これはMoor[3)6)]によって開発されたもので，試料台とナイフの両者が液体窒素で冷却される。

(2)Denton形　Steere[5)]の考えによるもので試料台は液体窒素で冷却される。この装置の特色は，試料台の周囲を液体窒素で冷却する強力なcold trapで囲んでいることである。ナイフは試料台またはcold trapに接触させて冷却するようである。

(3)Berkeley形　この形式はBullivantのcold metal block法から発展しているが，Freeze fractureだけでなく，試料の加熱を行って，Freeze etchingもできるようになっている。この方法ではmetal blockそのものがcold trapの役目も果たすので，試料はcold trapに囲まれたような形になる。

(4)Keybold-Heraeus形（EPA 100）[7)]　この形式ではBullivantの原法[4)]のように，試料をbell jarの外で液体窒素の中に入れ，cuttingを行う。cuttingをすませた試料は液体窒素と一緒に特殊な容器に密封してbell jarの中に持込み，bell jar内の空気を排気してから，容器を開いて，液体窒素を蒸発させる。

以上の4つの装置はそれぞれに特色があるが，どの装置を使用する場合もFreeze fractureやFreeze etchingの原理は変らないので，1つの装置で良いreplicaを作る条件を把握すれば，他のどの形の装置にも応用できるものと考えている。

Freeze etchingとFreeze fractureの原理は，それほどむずかしいものではないが，実際に装置を用いてreplicaを作るには色々注意すべき点がある。以下にわれわれがFreeze etchingおよびFreeze fractureの実験を行った際に気付いたことを報告する。

3.Freeze fractureを行うときに注意すべき点

（Freeze etchingの注意事項については次号で述べる予定である）

(1)凍結前の試料処理

生物試料内に氷の結晶を作らないために，cryoprotective agentとしてグリセリンを用いる。グリセリン－生塩水の濃度は20%から100%まで研究者によりまちまちであるが，われわれの経験では，40%グリセリン－生塩水を用いれば，Freon 12を使用せずに直接液体窒素で試料を凍結しても，試料の中に氷の結晶はできない。グリセリンの浸透にはじゅうぶん時間をかけることが必要である。われわれの方法では，20%グリセリンに12時間，40%グリセリンに12時間，試料を浸けておく。試料標本の大きさは1mm×3mmほどの小片に切ったものを用いる。このように長時間グリセリンに浸けておくと，生の試料はplasmolysisをおこすので，あらかじめ試料を2.5%のグルタール・アルデハイドで約3時間固定しておく。

(2)ナイフの温度

生物試料を割るナイフの温度はできるだけ低温のほうがよい。ナイフの温度が高いと，試料が溶けたように切断され，微細構造が見えなくなる。

(3)cold trapの重要性

10^{-5}mmHg以上の真空が得られても，試料のすぐそばにcold trapを置いて試料割面のsublimationを助け，また，割面に新しい霜が付着しないようにする必要がある。前に述べたように，cold metal blockを用いる方法では試料はcold blockの中心に置かれており，blockにあけた細い穴を通して蒸着するので，この場合は試料の周囲全部がcold trapと考えてよい。

Freeze fractureだけでEtchingを行わない場合は，特にcold trapに気を付けないと，新しい割面が直ちに霜でおおわれてしまうことがある。Freeze fractureにはむしろcold metal blockを用いる装置のほうが適している。

(4)Replication

白金・カーボン蒸着はMoor[2)]の方法が優れており，短時間にじゅうぶん蒸着する。カーボンの蒸着は1秒ずつ5回ほど断続的に行う。

参考文献

1）Steere, R.L.：Electron microscopy of structural detail in frozen biological specimens. J. Biophysic and Biochem. Cytol., 3：45-63(1957)

2）Moor, H.：Platin-Kohle-Abdruck-Technik angewandt auf den Feinbau der Milchröhren. J. Ultrastructure Rssearch, 2：393-422(1959)

3）Moor, H.：Mühlethaler, K., Waldner, H., Frey Wyssilng, A.：A new freezing-ultramicrotome. J. Biophysic. and Biochem. Cytol., 10：1-13(1961)

4）Bullivant. S., Ames, A.：A simple freeze-fracture replication method for electron microscopy. J. Cell Biology. 29：435-447(1966)

5）Steere, R. L.,：Freeze etching simplified. Cryobiology. 5：306-323(1969)

6）Moor, H.：Recent progress in the freeze-etching technique. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B. 261. 121-131(1971)

7）Geymayer, W.：Cutting, fracturing and drying of specimens in the frozen state. Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG. Köln. (1971)

次の写真は現在開発中の日立式 Freeze fractureおよびFreeze etching装置を用いてFreeze fractureを行った写真である。

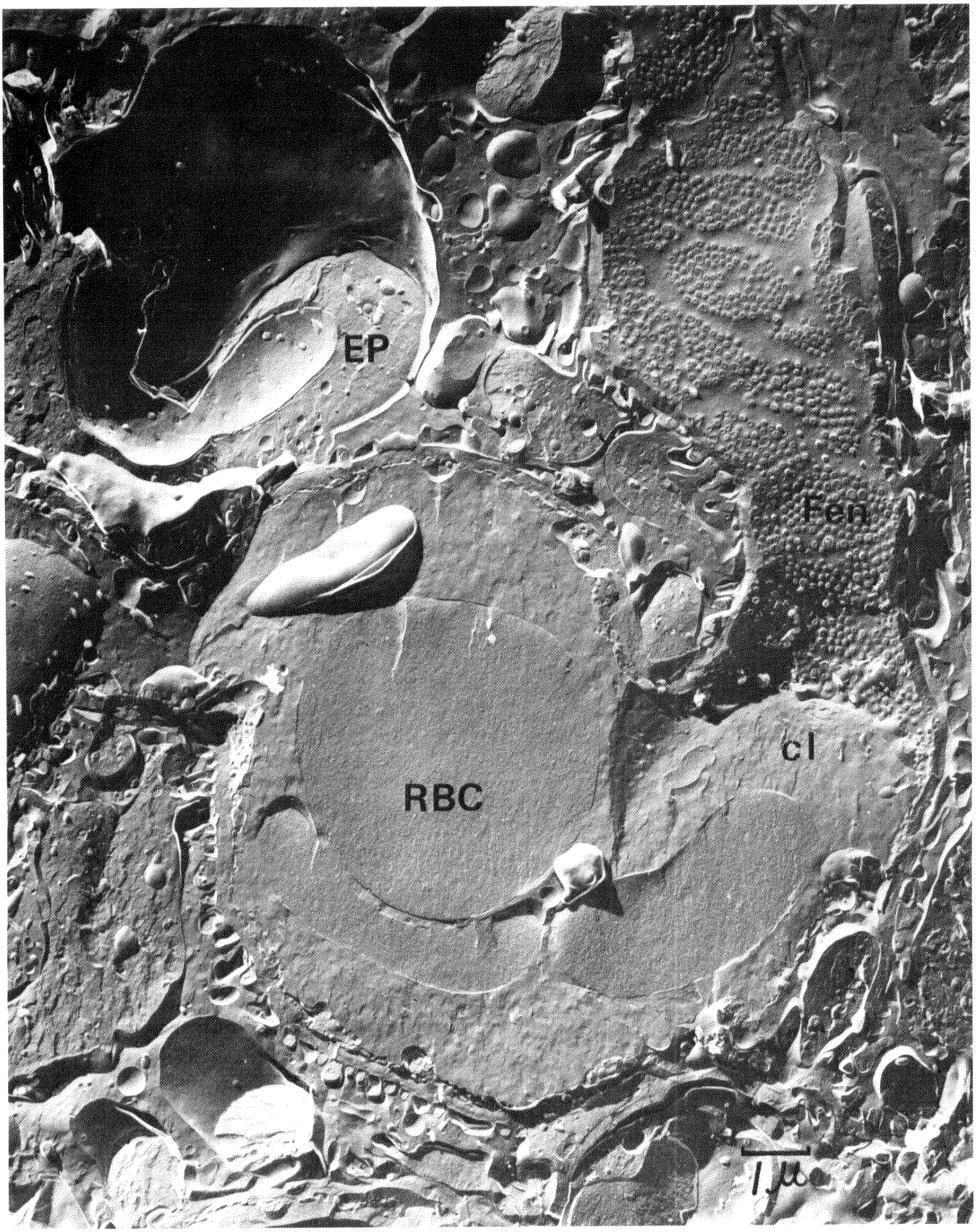


図1 Glomerulus of the mouse Kidney
(EP): Epithelial cell. (RBC): Red blood cell. (Cl): Capillary lumen.
(Fen): Fenestration of the capillary endothelium. Magnification: ×12,000

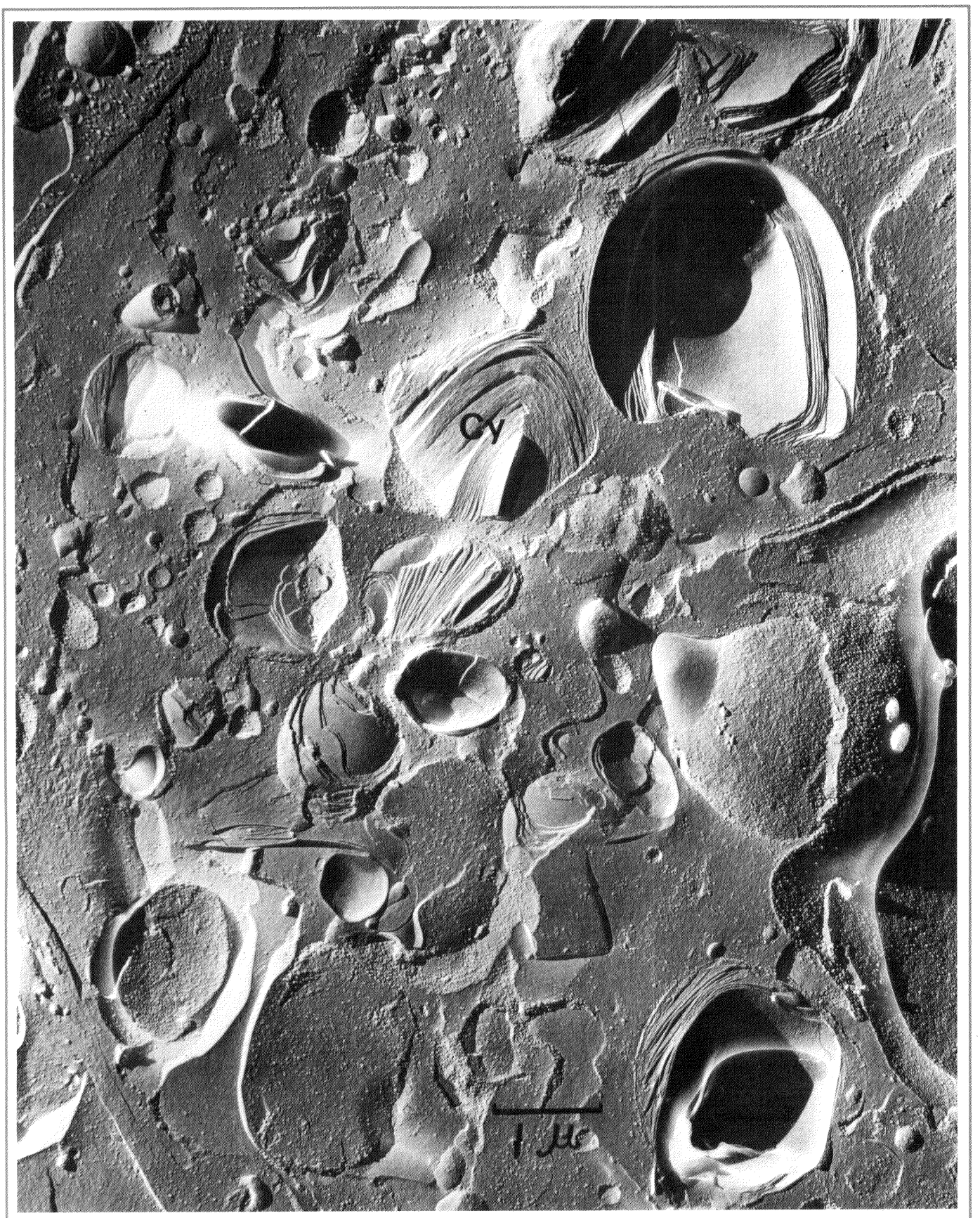


図2　Great alveolar cell of the lung of mouse
(Cy): Cytosome
Magnification: ×20,000

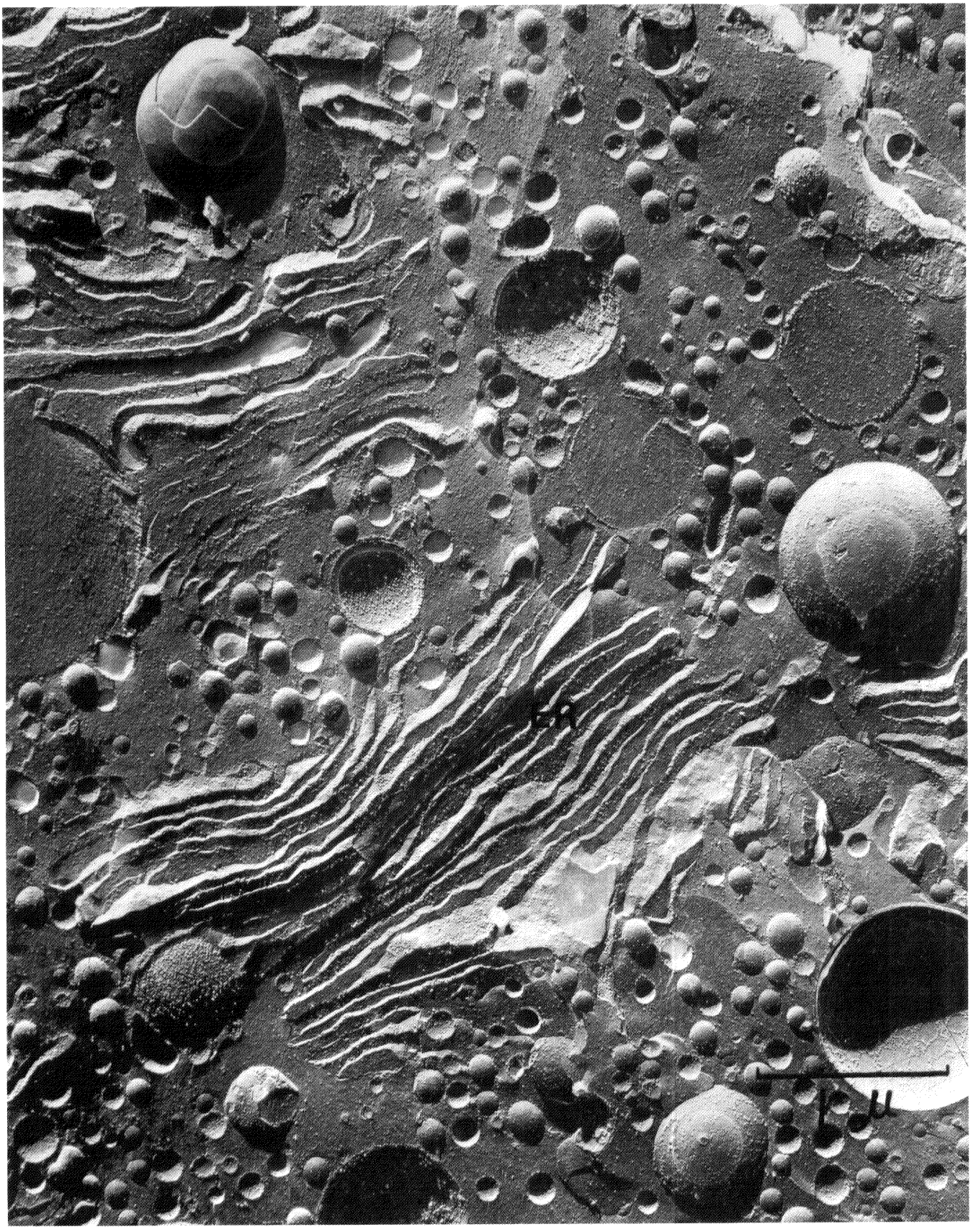


図3 Hepatocyte of the rat-liver
(ER) Endoplasmic reticulum
Magnification: ×34,000

図4　Littoral cell of the rat spleen
(N): Nucleus. (P): Pinocytosis
Magnification: ×43.000

U.D.C. 543. 422. 5. 064: 546. 17

2波長分光光度計と薄層クロマトスキャンナ付属装置による極く微量含窒素化合物の定性定量法

森田弥左衛門*

まえがき

2波長分光光度計による測光法についてはしばしば本誌で紹介され，また化学と工業誌[1]にも興味ある解説がある。われわれも，本測光法が優れた多くの特異な応用面をもっていることに着目し，有機化学分析，特に混合成分またはごく微量不純物の分析に活用するために研究を進めてきた。以下にその一部である表題の研究の概略を紹介する。

1. 試料の前処理法と分離検出法

一般に機器による化学分析は試料の形態には限界があり，またより有効に利用するためにも試料の前処理方法を考慮しなければならない。特に本稿で述べる含窒素化合物はその種類がきわめて多く，これらのすべてに共通な分析法とするためにも前処理方法は非常に重要である。

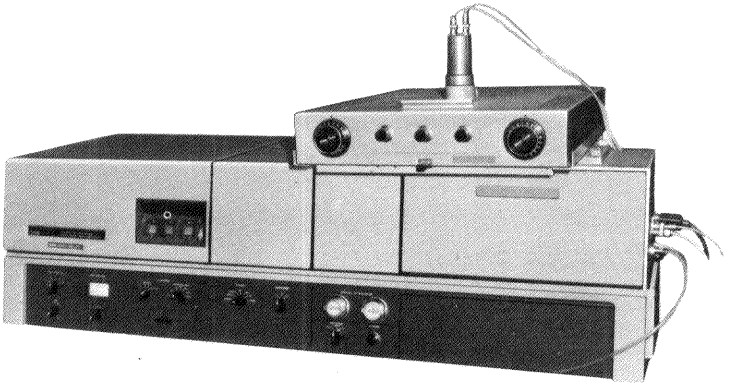
われわれの研究によれば，含窒素有機化合物は**表1**に示すように3種類に大別できる[2]。

表1　含窒素官能基の分類

含窒素官能基		グループ
$-COONH_4$	アンモニウム塩	第1グループ
$-CONH_2$	カルバモイル基	
$-OCN$	シアネート基	
$-NCO$	イソシアネート基	
$-SCN$	チオシアネート基	
$-NCS$	イソチオシアネート基	
$-CN$	シアノ基	
$-NC$	イソシアノ基	
$-NH_2$	アミノ基(第1～3級を含む)	
$=NH$	イミノ基	
$=N-$	複素環状窒素(ただし，N－N結合のものを除く)	
$-ONO_2$	硝酸塩および硝酸エステル	第2グループ
$-NO_2$	ニトロ基(ニトロソも含む)	
$-NOOH$	イソニトロ基	
$-NHOH$	ヒドロキシアミノ基	
$=NOH$	ヒドロキシイミノ基	
$-NHNH_2$	ヒドラジノ基(ヒドラゾノを含む)	第3グループ
$-N=N-$	アゾ基(ヒドラゾおよびアゾキシを含む)	
$=N-N=$	アジノ基	
$-N^{+}\equiv N$	ジアゾニウム基	

その他，第1と第2，第3グループがそれぞれ結合した形の化合物も少なくないが，それらはすべて上記3つのグループに分けて考えることができる。

この分類は，クロム酸－硫酸系酸化剤で加熱処理したときの生成物の相違を利用したもので，第1グループに属する化合物はすべてアンモニアを，第2グループは硝酸を，第3グループは窒素分子をそれぞれ生成する[2]。また，第2と第3グループは還元分解すると第1グループに変換することができる。したがって，酸化還元反応を前処理に利用すれば，すべての含窒素化合物はアンモニアにすることができる。このアンモニアの検出方法は各種あるが，ここでは，ごく微量を分析する立場から，塩化亜鉛の存在におけるフルオレッセンクロリドの加熱溶融反応を利用する[3]。



薄層クロマトスキャンナ付属装置を装着した356形日立2波長/自記分光光度計

まず，試料をクロム酸－硫酸系酸化剤で加熱処理し[2]，水酸化ナトリウムで中和後，水で適量に薄め，窒素として数ppm以下の濃度に調整する。この数μlをミクロ試験管にとり，塩化亜鉛とフルオレッセンクロリドを加えて数分間加熱溶融し，放冷してからメタノール－クロロホルム混合溶媒に溶解する。これを水浴中でさらに加熱処理してからその数μlをシリカゲル薄層に添着し，ブタノール－クロロホルム－酢酸－水系の混合溶媒で展開する[3]。

もし，第1グループが存在すれば，薄層上に2つの黄色スポットが観察される。スポットが1つであれば第2または第3グループであるから，試料を酸化剤処理後デバルダ合金を加えて還元し，以下上記と同様に処理すれば，第2グループに基因する硝酸がアンモニアに変換されているので，これが存在するときは2つのスポットになる。これらの処理でもスポットが1つならば，第3グループであり，酸化還元処理を逆にし，はじめに還元してから酸化分解を行えば第3グループが存在すると2つのスポットがみられる。

以上の方法でも，試料中の窒素化合物が第1～第3グループのいずれに属するかを判定できるが，より微量を検出するには2波長分光光度計と薄層クロマトスキャンナ付属装置が便利である。また定量は，分離された薄層上のスポットを溶媒で定量的に抽出し，その微小な吸光度差を2波長測光法で測定してもよいが，展開した薄層をそのまま2波長測光法で簡単に定量できる[3]。

* 東京工業試験所 主任研究官 理博

2. ごく微量含窒素化合物の定性定量法

前処理方法の項で述べた最終反応生成物の吸収スペクトルは**図1**に示すとおり460nmに極大を有している。この強度から定量もできるが，試薬を大過剰に使用して反応を完全に行わせているため，この波長付近にその試薬の吸収が重なり，反応後の溶液そのままでは微量の生成物を検出定量することができない。前項に述べた薄層もこのためであり，微量になればなるほどその効果が発揮される。

薄層の原点と上昇溶媒の先端をそれぞれ鉛筆で記し，これを薄層クロマトスキャンナ付属装置にセットする。**図1**から対照波長λ_1を600nm，測定波長λ_2を460nmにそれぞれ設定し，展開方向に走査すると**図2**のようなデンシトグラムが得られる。

従来のデンシトメーターとは異なり，2波長測光法によるときは目的物質の波長λ_2と対照波長λ_1を任意に設定でき，ベースラインの直線性の向上と相まってごく微量を検出定量することができる利点がある。

デンシトグラムの面積と試料量の関係，すなわち検量線について従来いろいろ論議されているが，本法では**図3**に示すように，両者はきわめて良好な直線性を有している。透過法は反射法より高感度で，検出限界はおよそ数ppbである。

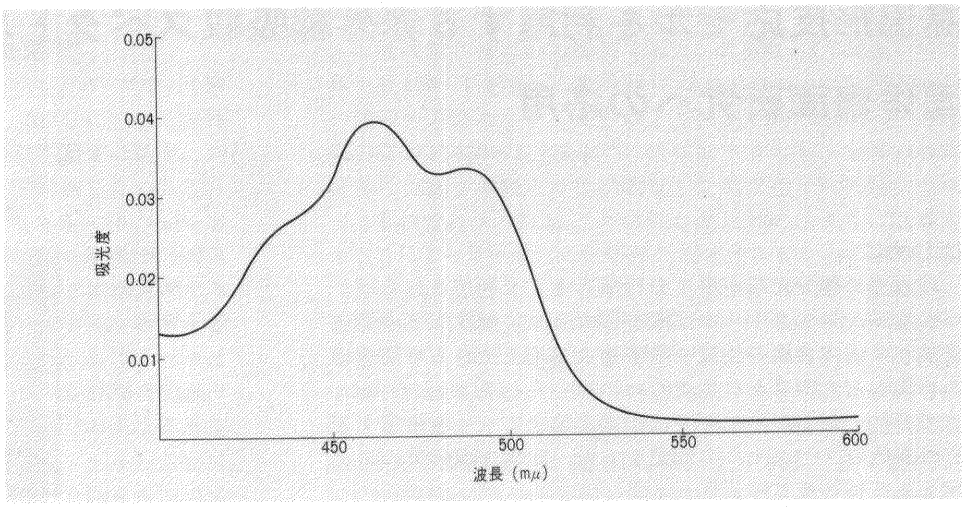


図1　反応生成物の吸収スペクトル（薄層で分離後，スポットを抽出して測定）

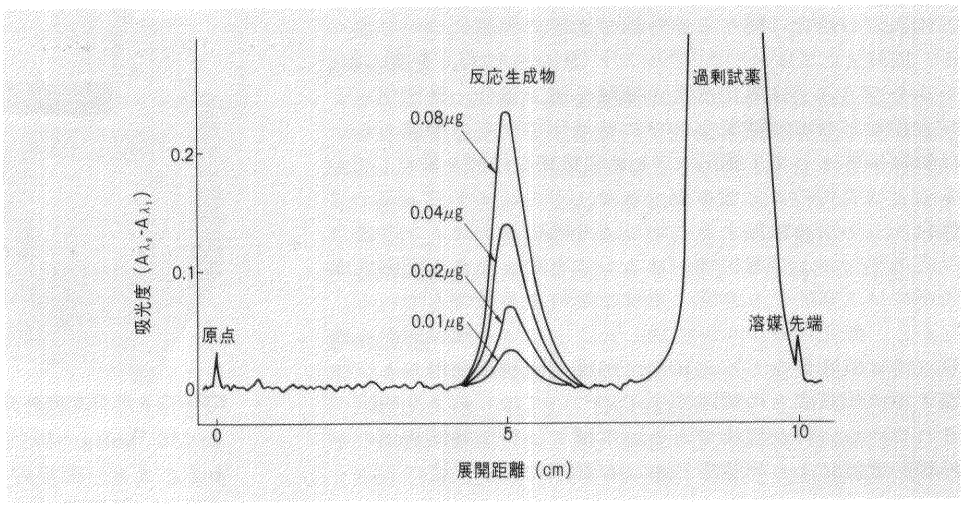


図2　デンシトグラム

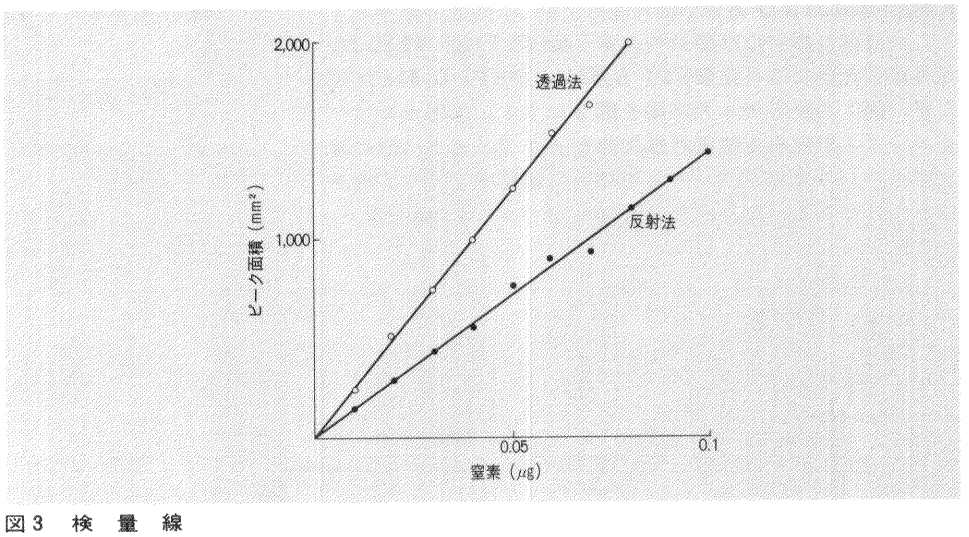


図3　検　量　線

おわりに

以上，2波長測光法の特長を活用したデンシトメトリの一例の概略を述べたが，十分に意を尽くすことができなかった。また，操作法の詳細をはじめ，理論的考察なども一切省略したので，それらを含め，いずれ後日追加改稿したいと考えている。ともあれ，このような微量分析はいまだ例がなく，含窒素化合物に限らず，各種の微量不純物または生成物について今後ますますその必要性を増すものと思う。本装置の活用とその成果を期待したい。

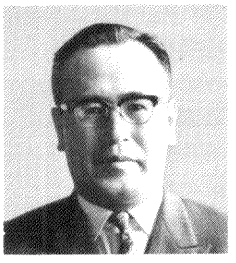
参考文献

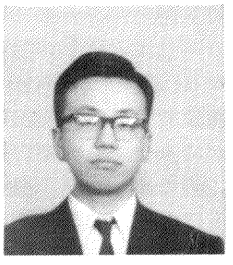
1）柴田正三，古川正道：化学と工業　**23**，668(1970)
2）森田弥左衛門，小暮幸全：日化　**86**，601(1965)
　および Bull. Chem. Soc. Japan　**41**，2029(1968)
3）森田弥左衛門，小暮幸全，野村明：日本分析化学会第20年会講演要旨集，B 339(1971)

U.D.C. 535.343.2−15:539.211

高温形反応セルを利用する赤外線吸収スペクトルの固体表面研究への応用

青村和夫* 佐野正勝**





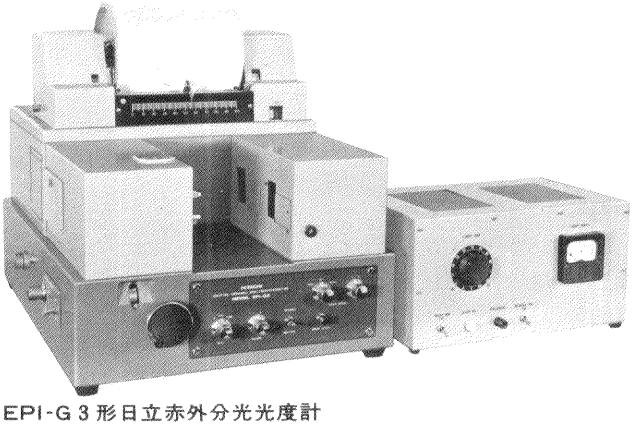
はじめに

最近赤外線分光器が単に分析機器として利用されるばかりでなく，スペクトルの位置や形ならびに強度などの変化を調べて固体表面の性質や吸着物の構造とそれらの間の相互作用などを明らかにするために用いられるようになった。この目的のために，たとえば，高温形反応セルを使用する赤外線吸収スペクトルの測定などが，固体表面研究への応用として行われている[1]。

ここでは著者らが最近行なっている研究の一端を紹介し，固体表面の研究に関する赤外線分光器の利用について述べる。固体としてはシリカ-アルミナ(SiO_2-Al_2O_3)を選んだ。シリカ-アルミナは炭化水素の接触分解，重合，異性化および水和などの石油精製ならびに石油化学反応の触媒あるいは触媒担体として工業的にきわめて重要な役割を果たしていることは周知のことである。また，このシリカ-アルミナに酸化ニッケルを添加することにより低級オレフィンの重合反応の進行および選択性がはるかに有利となり，反応生成物中には工業的にも非常に重要な原料を多数含んでいる。しかし，酸化ニッケルを添加したことによる触媒表面の性質（特に酸性質など）の変化，触媒との相互作用および触媒と生成物組成との関連性などについては，あまり明確にされていないのが現状である。本稿では特に触媒表面の赤外線分光器による研究方法および結果について述べる。

1. 実験装置および方法

この研究に用いた反応系のスキームを**図1**に示す。なお，赤外線分光器には日立製EPI-S_2形およびEPI-G_3形を使用した。**図1**の反応セルの詳細を**図2**に示す。反応セルはパイレックス製試料定位置外部加熱形セルで，セルの窓には真空グリースとゴムパッキンを用いて塩化ナトリウム板をはりつけてある。セル中央には加熱用のニクロム線を巻き，アロメル-クロメル熱電対と電子管式コントローラにより温度を調節できるようになっている。これにより，



EPI-G3形日立赤外分光光度計

1×10^{-6}mmHgの排気下において450℃までの加熱が可能である。また，窓板近くの外筒管には冷却水を通してある。試料には触媒20mgを10t/cm²の圧力で直径20mm，厚さは6.4g/cm²のディスクに圧縮成型したものを使用した。

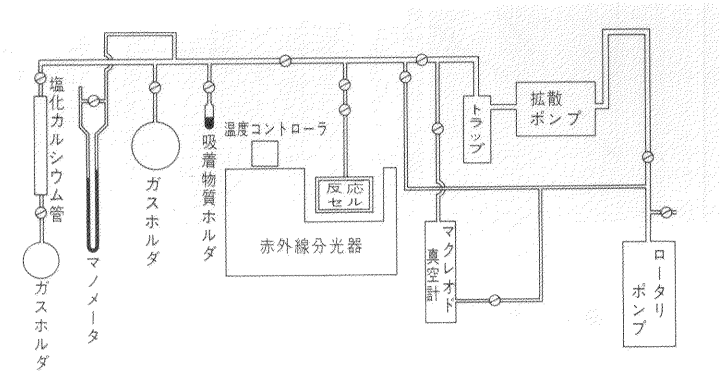


図1 真空装置および反応装置

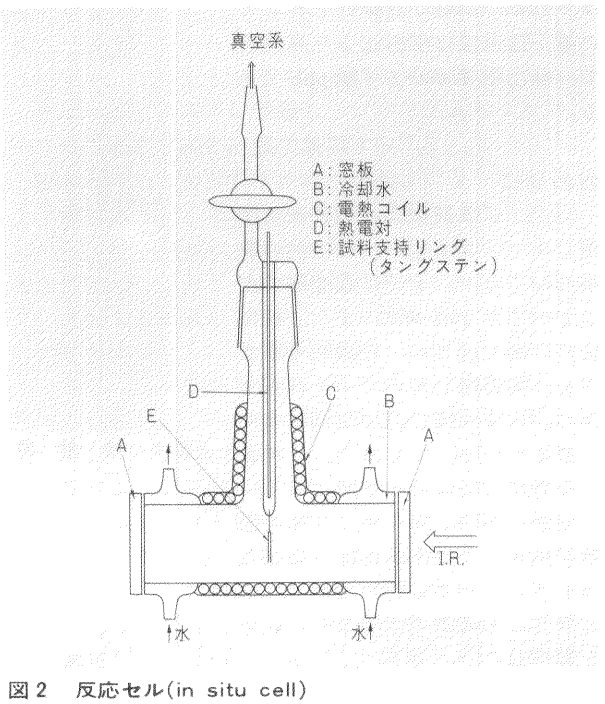


図2 反応セル(in situ cell)

＊北海道大学工学部 工業分析化学第二講座 教授
＊＊富士興産株式会社

2.結果および考察

2.1固体への塩基吸着による酸性質の測定[2)3)]

シリカ-アルミナおよび酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒にpKa＝5.2のピリジンを吸着させ，200℃における赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を**図3**に示す。両触媒ともあらかじめ排気下300℃で2時間加熱したのちピリジンを15mmHg導入，1時間吸着させたのち5×10^{-3}mmHgまで排気したものである。スペクトルの波数の帰属は図に示してあるが，ここでB-pyは固体表面のB酸と結合したピリジニウムイオン，L-pyは固体表面の電子対受入れ場所，すなわちL酸に配位したピリジンを表わす。シリカ-アルミナに酸化ニッケルを添加することにより，B-pyに基づく1,545cm^{-1}の吸収は減少し，一方，L-pyに基づく1,459cm^{-1}の吸収が増加していることがわかる。すなわち，酸化ニッケルの添加により触媒表面のB酸が減少しL酸が増加しているわけである。また，pKa＝9.8のアンモニアを吸着させた場合のスペクトル測定の結果からも同じような結果が得られている。**図3**の結果から，L-pyに基づく1,459cm^{-1}およびB-pyに基づく1,545cm^{-1}の吸収強度を頂点強度法[4)]から求めて触媒中のNi濃度に関して整理したのが**図4**である。Ni濃度の増加に伴なってL酸は増加し，12%付近で極大値を示している。しかし，B酸はNi濃度の増加に伴ない減少していることがわかる。

2.2炭化水素の吸着状態の観察より反応中間体の構造の推定[5)]

シリカ-アルミナおよび酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒に対してプロピレンを吸着させたものの赤外線吸収スペクトルを**図5**に示す。両スペクトルとも触媒をあらかじめ300℃で2時間排気加熱後，200℃でプロピレンを一定時間吸着させたのち排気し，室温で測定したものである。2,800～3,000cm^{-1}の吸収はνCH，1,430～1,470cm^{-1}の吸収はδCH，また，913cm^{-1}の吸収はプロピレンの末端ビニル基R-CH＝CH_2の面外変角振動に基づくものである。ところが，これら両触媒にあらかじめピリジンを吸着させ，排気後にプロピレンを吸着させたのち排気すると，2,800～3,000cm^{-1}の吸収と1,430～1,470cm^{-1}の吸収は認められなくなり，913cm^{-1}の吸収のみ認められることにより，2,800～3,000cm^{-1}の吸収および1,430～1,470cm^{-1}の吸収はプロピレン分子が触媒表面に存在する酸点に化学吸着した結果生じた物質に由来するものであり，913cm^{-1}の吸収は酸以外の活性点に吸着することによって生成した化学種に由来するものと考えられる。

さらに，このスペクトルには3,080cm^{-1}のνC＝Cおよび1,670cm^{-1}のC＝C骨格伸縮振動に基づく吸収が認められないこととプロピレンの重合生成物であるヘキセン成分の吸着の場合には3,080cm^{-1}および1,670cm^{-1}の各吸収が認められることなどより，ある化学種によるものと考えている。νCH（2,800～3,000cm^{-1}），δCH（1,430～1,470cm^{-1}）およびδCH＝CH_2（913cm^{-1}）の各吸収は反応中間体によるものであることはほぼ確実である。

おわりに

このように，赤外線分光法は，スペクトルの位置や形ならびに強度などの変化を調べて固体表面の研究や吸着物の構造とそれらの間の相互作用などを明らかにするための研究手段としてきわめて大きな価値を有している。そればかりでなく，今後表面化学の分野においても触媒反応の中間体の構造決定に大きな役割を果たすものと期待される。

参考文献

1）今中利信：触媒研究法各論特集号，赤外スペクトル，触媒：13（No.2），12(1971)
2）佐野，大塚，四ツ柳，青村：工化，74，1563(1971).
3）L. H. Little著，長谷川ら訳：吸着と赤外線吸収スペクトル，化学同人(1971)
4）実験化学講座，続10巻赤外線吸収スペクトルP369(1964)。
5）佐野，景山，大塚，青村，触媒：13，73(1971)。

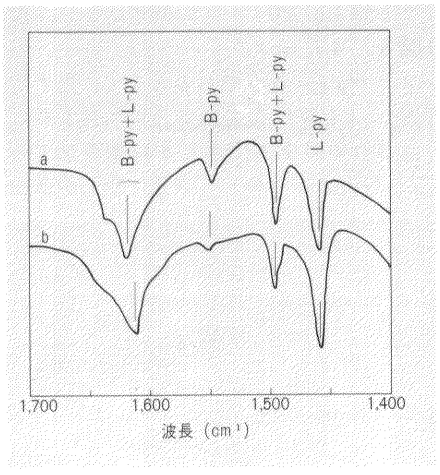


図3　$SiO_2-Al_2O_3$(a)，$NiO-SiO_2-Al_2O_3$(b) 触媒のピリジン吸着による赤外線吸収スペクトル(200℃吸着後排気，ピリジン初圧15mmHg)

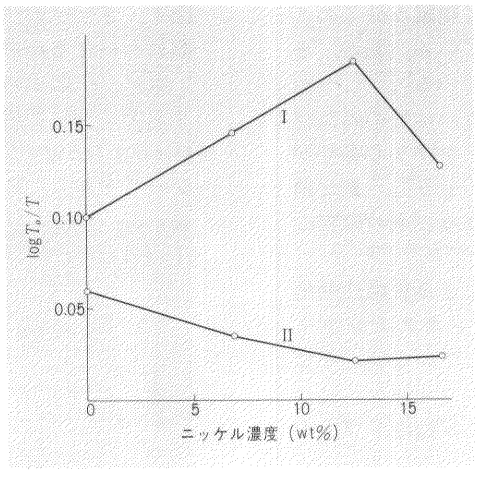


図4　触媒中のニッケル濃度と酸量との関係（触媒300℃排気加熱，ピリジン200℃吸着）
I：L-py(1,459cm^{-1})
II：B-py(1,545cm^{-1})
T_0：ベースラインの透過率
T：吸収ピークの透過率

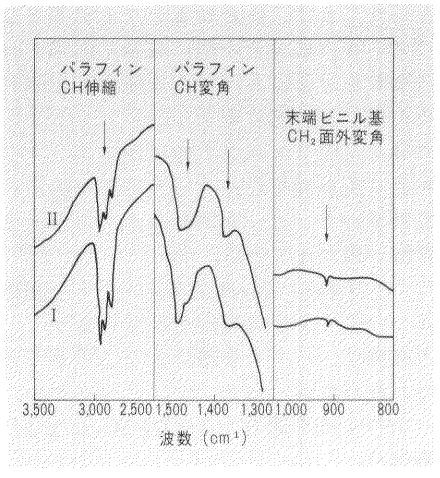


図5　プロピレン吸着種の赤外線吸収スペクトル(300℃2時間排気加熱，200℃吸着，室温測定)
I：SiO_2-Al_2O_3
II：NiO-SiO_2-Al_2O_3

U.D.C. 535.343.32−14:543.422.25

N原子をもつ二，三の分子のEu(DPM)$_3$による ^{13}C常磁性シフト

平山昌甫* 羽生孔昭**

電子スピンと相互作用している系のNMRスペクトルの常磁性シフトから，それがコンタクトシフト（c.s）の場合には式(1)[1]

$$\frac{\Delta H}{Ho}=-a_N\cdot\frac{\gamma_e}{\gamma_N}\cdot\frac{g_e\beta_e S(S+1)}{3kT}\cdots\cdots(1)$$

よりhf結合定数が得られ，ESRから得られたa_Nと比較でき，また同時に分子内スピン分布の状況もわかる。一方，凝コンタクトシフト（p.c.s）の場合は，式(2)[2]

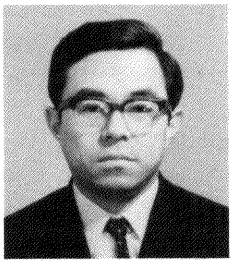
$$\left(\frac{\Delta H}{Ho}\right)_j=-\frac{\beta_e^2S(S+1)}{27kT}\cdot\frac{(g_1+g_2+g_3)}{r_j^3}\left[(g_1-\frac{1}{2}g_2-\frac{1}{2}g_3)(3\cos^2\chi_j-1)-\frac{3}{2}(g_2-g_3)\sin^2\chi_j\cos^2\Omega_j\right]\cdots\cdots(2)$$

よりスピン源に対する磁気核の立体配置を通して特に錯体などについてジオメトリーに関する知見が得られる。しかし，いずれの場合もシャープなNMR吸収線を観測するためには電子スピン緩和時間(T^1)を極力小さくしなければならず，有機ラジカルはもとより遷移金属錯体でも一般に，対応する大量の反磁性化合物を添加し常磁性種との速いスピン交換をさせることにより見かけのT^1を短くしてNMRの測定を行っている。

一方，Euなどrare earth金属の錯体ではそのスピンの存在する4f軌道が最外核より内側にあるためそのT_1は短く[3]，配位子のNMRがシャープに観測される。最近，Hinckleyにより行われたEu(DPM)$_3$Py$_2$のコレステロールアダクトのNMRで，コレステロールのプロトンのシフトは凝コンタクトシフトが支配的であるとされ[4]，しかも，式(2)でgテンソル主軸とH_j——M^{+++}ベクトルとのなす角度χ_j，Ω_jによる効果はほとんど無視でき，したがって$1/r_j^3$にほぼ比例するということで，いわゆるシフト試薬として複雑な分子のスペクトルの帰属その他に数多く応用されている。また，その文献を丹念にあげてある総説も出されている[5]。しかしその後，特に配位原子に近いプロトンあるいは他の磁気核で凝コンタクトシフトのほかにコンタクトシフトの寄与が大きく現われているという証拠が得られており[6]，また角度効果のきいている例もふえており，これらの系の確実な理解が待たれている。

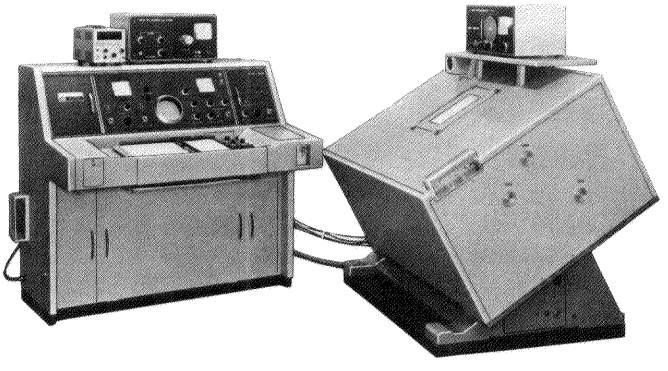
^{13}Cのrare earth金属βジケトン錯体による常磁性効果についても少しは報告されているが[7]，コンタクトシフトの有無についての事情はまだはっきりとしていない。そこでわれわれは，ピリジン，ピペリジン，ピロリジン，ピロールの4種を選び，Eu(DPM)$_3$による^{13}C常磁性シフトを調べた。

試料濃度はすべて体積比で溶媒1（$CHCl_3$）に対して0.2とし，Eu(DPM)$_3$の濃度は0.12M/l，0.24M/lの2種とした。試薬はすべて市販品を用いた。NMR装置は日立製R-20Bに炭素ユニットR-206CとプロトンワイドバンドデカップラR-208PWDを接続し，15.08MHzで周波数掃引により34℃で測定した。^{13}Cはすべて天然存在比のもので，日立製シグナル平均化分析装置A-1600Aにより25～90回積算してS/Nを向上させた。



平山昌甫

試料4種について，Eu(DPM)$_3$に配位した状態のフリー配位子からのシフト($\delta_{^{13}C}$,δ_H)をEu(DPM)$_3$の濃度に対してプロットすると，プロトン，炭素の場合いずれもそれぞれほぼ直線関係が得られる。このことは今まで報告されている他の系と同様にfree ligand～coordinated ligand間の交換が非常に速いことを示している。この直線の勾配から得られる相対シフトを，α位を1として**表1**に示す（free ligandに対して低磁場シフトを負とする）。また，そのプロットの例をピリジン，ピペリジンについてそれぞれ**図1**，**2**に示し，シフト例を，ピペリジンのプロトン，炭素についてそれぞれ**図3**，**4**に示す。



R-20B形日立高分解能核磁気共鳴装置

次に，一応このシフトがp.c.sのみであるとして，先ずピリジンについて相対的p.c.sを算出してみる。スペクトルにはαおよびβ位の^{13}Cはそれぞれ1本ずつしか観測されていないことから，Eu^{+++}−Nのまわりにピリジリン分子が自由

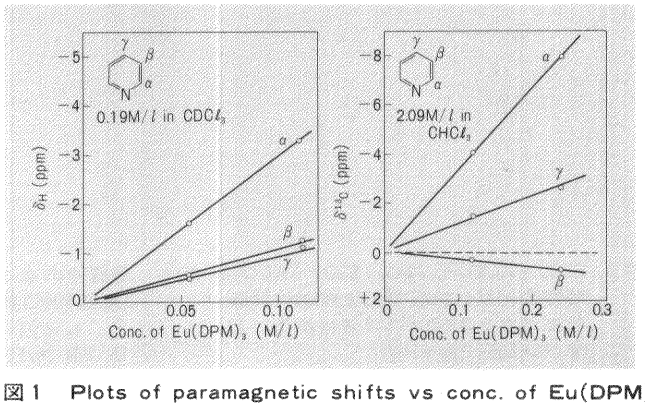


図1 Plots of paramagnetic shifts vs conc. of Eu(DPM)$_3$ for pyridine

＊茨城大学理学部化学教室 助教授 理博 ＊＊日立製作所那珂工場 応用開発課 理博

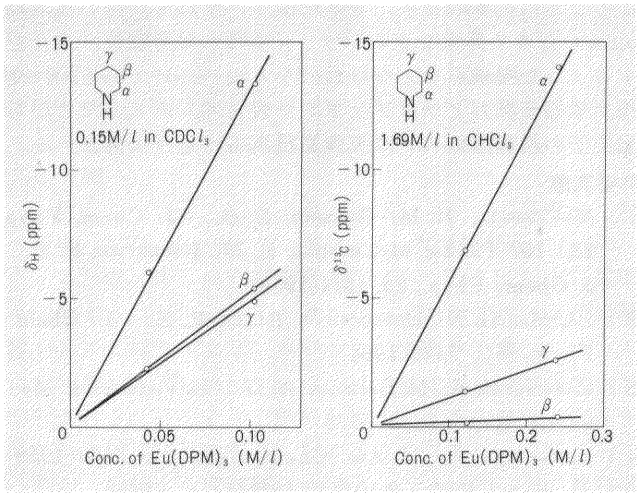


図2　Plots of paramagnetic shifts vs conc. of Eu(DPM)$_3$ for piperidine

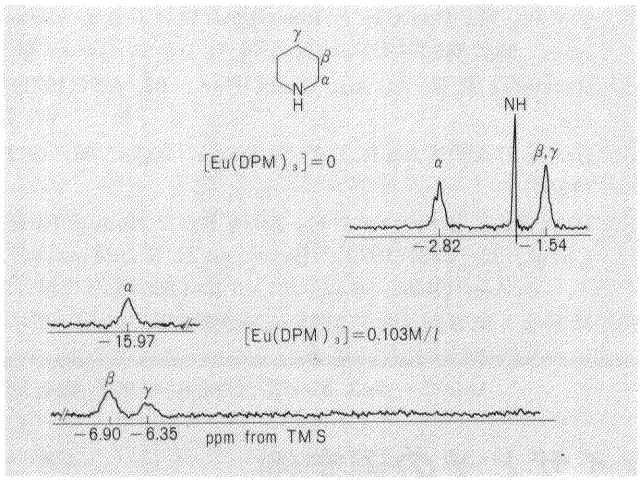


図3　^{1}H spectra of piperidine(0.15M /l in CDCl$_3$)at 60 MHz

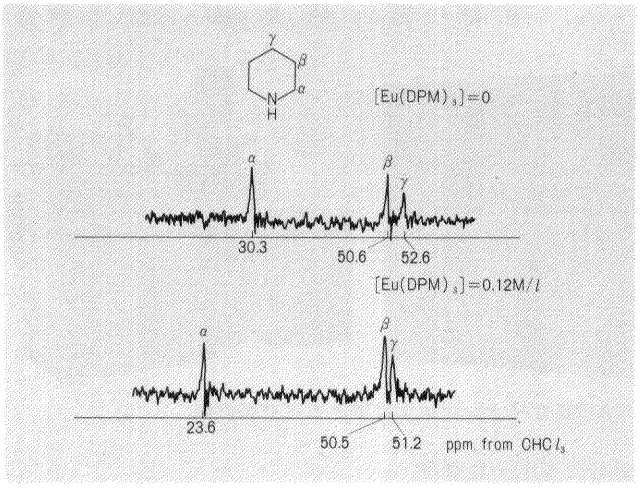


図4　^{13}C spectra of piperidine(1.69 M/l in CHCl$_3$)at 15.08 MHz

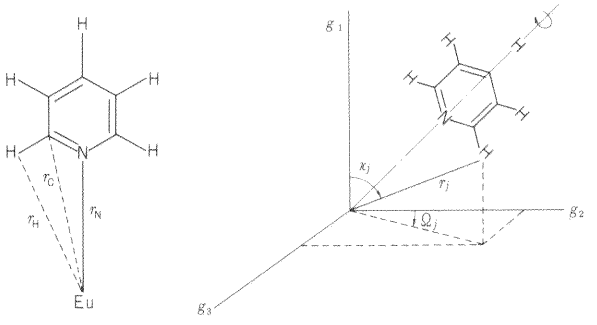
回転しているとし，角度による相対値への効果は無視できるとして，$(\Delta H/H)_j \propto 1/r_j^3$より算出する。適当なモデルを用いて，$r_N$に対して$1/r_H^3$をプロットして，プロトンの実測に対して$\beta$，$\gamma$位がいずれも比較的合うところ，すなわち，$r_N = 5$ Å を得た。この値を用いて求めた相対的$1/r_C^3$を$1/r_H^3$

表1　Relative paramagnetic shifts

Compds	Position	Relative paramag. δ^{13}C	Relative paramag. δH	Relative* $1/r_C^3$	Relative* $1/r_H^3$
	α	−1.00	−1.00	1.00	
	β	−0.03	−0.41	0.50	
	γ	−0.19	−0.37	0.41	
	α	−1.00	−1.00	1.00	
	β	+0.07	−0.46	0.55	
	α	−1.00	−1.00	1.00	1.00
	β	+0.08	−0.36	0.54	0.36
	γ	−0.34	−0.31	0.43	0.26
	α	~0			
	β	~0			

* R(Eu-N)=5.00Å

とともに**表1**にあげておく。また，ピペリジンについてはEuに配位しているNのlone pairはequatorialとしても，



34°C付近では舟形⇄椅子形の反転運動はNMRのタイムスケールに比べてあまり速くなく，プロトンピークは**図3**に示したようにブロードであり，反転運動による平均的な値を

表2 Other contributions to paramagnetic δ^{13}C for pyridine

Position	Exp	p c s (calcd)	c s (σ)*	cs(π) (ρ_C^π or ρ_C^{2s})** (calcd)
α	−1.00	−1.00	−1.00	−1.00(+1.00)
β	+0.08	−0.52	−0.32	+0.29(−0.29)
γ	−0.34	−0.41	−0.08	−2.28(+2.28)

* Ward et. al., Ni(AcAc)

** Spin dinsities by McLachlan type calculation

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_c = -a_c \frac{\gamma_e}{\gamma_c} \frac{g\beta(S+1)S}{3kT}$$

$$a_c = \frac{4\pi}{3} g\beta\gamma_c h\langle S_z\rangle^{-1} |\psi_{C2s}(r_{C2s})|^2 \rho_C^{2s}$$

Piperidine : δ^{13}c

Position	Exp	p c s (calcd)	c s (σ)*
α	−1.00	−1.00	+1.00
β	−0.03	−0.50	−1.62
γ	−0.19	−0.41	+0.20

* Yonezawa et. al.

$1/r_C^3$のみ算出した（**表1**）。**表1**よりわかるように，ピリジンの場合プロトンではほぼδ_Hと$1/r_H^3$は直線関係になっており，p.c.sのみで説明できるが，δ^{13}_Cと$1/r_C^3$は直線関係にならず，β位に大きな正のシフトが含まれている。これには先ずc.sの寄与の可能性があると考えられる。非常に大ざっぱな見積りではあるが，c.s(σ)およびc.s(π)の場合のシフト分布（相対値）をピリジンについて出してみると**表2**のようになる。すなわち，c.s(σ)は，Ward等の$Ni(AcAc)_2$～Pyridine系のデータを用い[8]，c.s(π)はピリジンアニオンのスピン分布から求めた。**表2**からわかるようにp.c.s(計算値)，c.s(σ)，c.s(π)三者をどういう割合で加算しても実験値に近づけることはできない。もち論，炭素上のスピン密度はσ～π相互作用によりプロトンのシフトにまで影響を及ぼすから，c.sまで入れた場合はプロトンシフトも考え直さなければならない。一方，ランタニドーピリジン誘導体系について(これは無機塩としてのランタニドであるが)p.c.s以外にc.sの大きな寄与があるとする報告があり[9]，また前述の$r_N=5$ Åとしたときのδ_H～$1/r_H^3$の直線関係から，p.c.sが支配的であるというのももち論決定的ではない。したがって，他の効果の可能性（たとえば，βジケトンのカルボニル基による電場あるいは磁気異方性効果など）よりも，やはりc.sの寄与を，角度効果などと合せてもっと正確に考え直さなければならないようである。

ピペリジンの場合，c.s(σ)として$Ni(AcAc)_2$～Pyridine系の^{13}Cのシフトデータの報告があるが[10]，これとp.c.s(計算値)の加算でもやはりδ^{13}_Cの実測相対値は説明できない。

このように基本的π系，σ系配位子いずれもβ位の炭素にp.c.sからみて異常な正のシフト（負のスピン密度）が存在するような機構を考えなければならないわけであるが，今後，中心金属およびβジケトンを変えて，あるいはこれら配位子の誘導体について実験を試みるつもりである。

参考文献

1) McConnell, H. M. Chesnut, D. B. : J. Chem. Phys. 28, 107(1958); McConnell, H. M., Robertson, R. E. : J. Chem. Phys., 29, 1361(1958)
2) La, Mar, G. N., Horrocks Jr., Allen, R. E. : J. Chem Phys., 41, 2126(1964)
3) Carrington, A., McLachlan, A. D. : "Introduction Magnetic Resonance" p173
4) Hinckley, C. C. : J. Am. Chem. Soc., 91, 5160(1969)
5) 通 和夫：化学工業10月号(1971年).p. 1408.
6) Wahl, Jr., G. H., Peterson, M. R. : Chem. Comm., 1970, 1167, etc.
7) Christi, M., Reich, H. J., Roberts, J. D. : J. Am. Chem. Soc., 93, 3463(1971); Gansow, O. A., Willcott, M. Reukinski, R. E. : J. Am. Chem Soc., 93, 4295(1971), etc.
8) Happe, J. A., Ward, R. L. : J. Chem. Phys, 39, 1211 (1963)
9) Hart, F. A., Newbery, J. E., Shaw, D. : J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3585(1970); Brinbaun, E. R., Moeller, T. : J. Am. Chem. Soc,. 91, 7274(1969)
10) 米沢他：第9回NMR討論会講演要旨集p 1。

U.D.C. 543. 51: 537. 534. 8〕: 537. 534. 35

IMA-2形 日立イオンマイクロアナライザとその測定例

中村一光* 土井紘** 青木伸吾*

はじめに

分析機器には多くの種類があるが，いずれも分析しようとする試料を何らかの方法で励起し，試料から二次的に放出される中性粒子（X線，光子）や荷電粒子（電子，イオン）を検出し，そのエネルギーや量を知ることによって，試料の性質を調べようとするものである。一次励起源に何を用いるか，また，いかなる種類の二次粒子を検出するかによって装置の構成は大体決まる。イオンマイクロアナライザ(IMA-2)は，固体分析を目的として一次励起源にイオンビームを用い，試料からたたき出される二次イオンを検出する装置である。

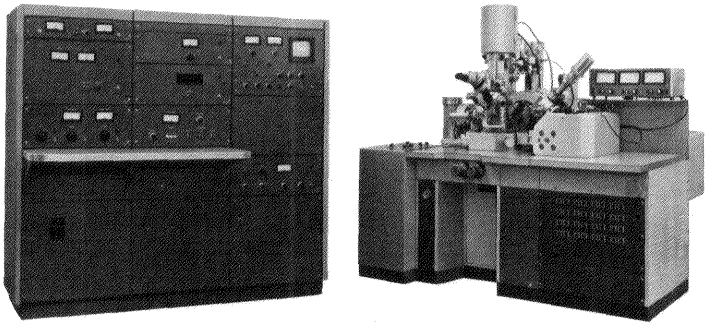


図1 IMA-2日立イオンマイクロアナライザの外観

1. 装置の原理および構造

図1にIMA-2の外観，**図2**に構造の概略を示す。IMA-2は大きく分けると次のようになる。

(1)イオン源

高輝度，高安定度を特長とする。改良形デュオプラズマトロン。

(2)一次イオン集束系

2段の静電レンズ。総合縮小率 1/80

(3)試料室

X，Y方向の水平微動 ±5 mm，Z方向の垂直微動 ±2 mm
水平方向の回転 360°

(4)走査形イオン顕微鏡

試料面上で一次イオンを走査し，試料から出る二次電子，二次イオンを検出してブラウン管上に像を得る。

* 日立製作所那珂工場
** 日立製作所中央研究所

(5)二次イオン分析系

二重収束形質量分析計

(6)排気系

標準では，油拡散ポンプとロータリーポンプの組合せ，4系統で試料室内の真空度 3×10^{-7} Torrを得る。

(7)電　源

一次イオン加速，二次イオン加速，レンズの各電源。静電場，磁場，検出器，ディスプレイ，真空制御などの電源。

イオン源で作られた高密度のプラズマから，引出し電圧を印加することによってイオンのみが引出され，2段の静電レンズと絞りにより，エネルギーと密度を適当にコントロールされて，数μm～1mmのビーム径をもって試料面上に照射される。そのとき，試料面上の原子または分子がはぎ取られ，同時にその中の一部がイオン化され，さらにその一部が，試料または試料ホルダと，二次イオン引出電極間に電界をかけることによって，二重収束形の質量分析計に導かれる。二次イオンは電場でエネルギー選択された後，磁場によって質量電荷比に分けられ，二次電子増倍管，増幅器を経て，通常はレコーダ上に記録される。

2.特　長

従来からある固体分析装置として，X線マイクロアナライザ，スパーク形質量分析計が使用されているが，IMAはその両者の特長を兼ね備え，さらに次のように広い応用性をもっている。

(1)検出感度が高いこと。現在シリコン半導体中のボロンで数10ppbという値が報告されているが，パルス計数法などの採用により，さらに感度の向上が期待できる。

(2)表面，薄膜の分析ができる。

(3)スパッタリングを行うことにより，深さ方向の分析ができる。

(4)微小部の分析ができる。

(5)導電，非導電性を問わず，すべての固体の分析ができ，しかも試料の前処理を必要としない。

(6)同位体比の測定ができる。

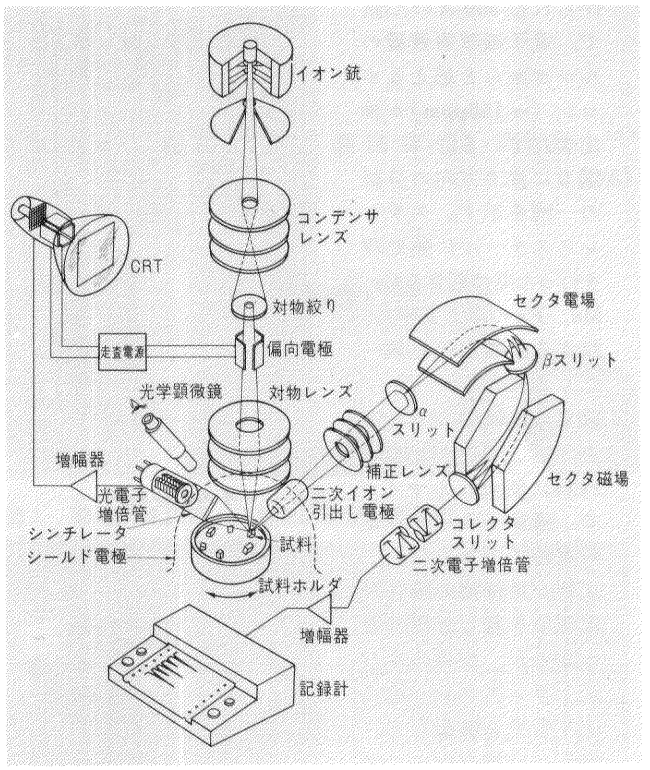


図2　IMAの原理

(7)データの解析が簡単で，分析時間がきわめて短い。

(8)全元素の元素分析が可能である。

(9)簡単に定量分析ができ，ダイナミックレンジが広い。

(10)一次イオンの種類や極性，エネルギーの強度，密度などの測定条件を変えることにより，表面の解明に役立つ。

3.応 用 例

(1)図3に検出感度を示す一例を掲げる。試料はSiウェファで，9.8×10^{14}/ccのBを含む。重量%に直して，20ppbである。

(2)図4にAl蒸着膜の分析例を示す。試料はSiウェファ上に

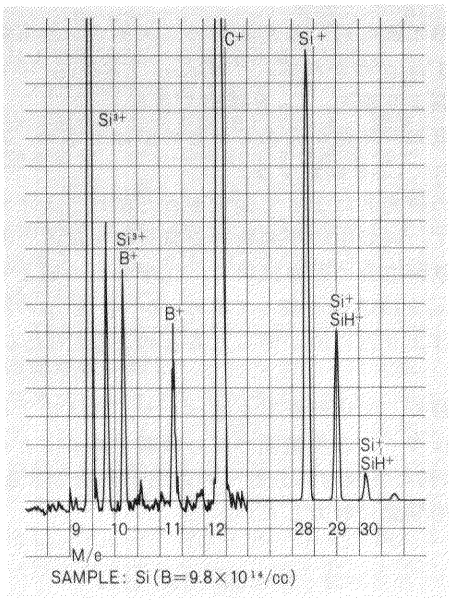


図3　検出感度テスト

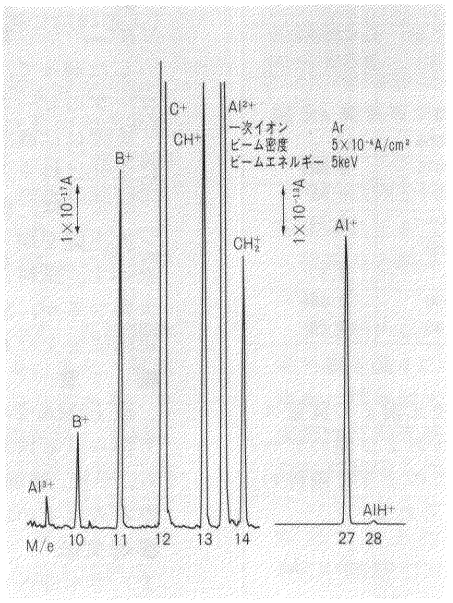


図4　500ÅのAl蒸着膜の分析例

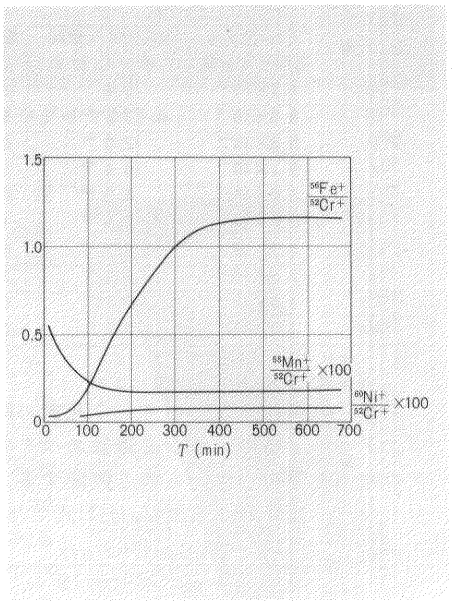


図5　深さ方向の元素分布の分析例

作られた500 ÅのAl膜で，電子線蒸着装置のルツボからと思えるボロン（～150ppm）が検出されている。

(3)**図5**に深さ方向の分析の一例を示す。ステンレススチールに熱処理を行った際に起きるCr，Mn，Feの深さ方向に対する組成変化を調べたものである。

(4)**図6**に絶縁物の分析例を示す。試料は絶縁材料に使われるマイカで，通常一次ビームが荷電粒子であるため，試料が絶縁物の場合帯電現象を起し分析困難となるが，独自のエレクトロンスプレー法により帯電を防止して，安定に分析を行った例である。

(5)**図7**，**図8**に同一試料から取った正負両イオンによるスペクトルを示す。図からわかるように，負イオンを検出すると，O，S，Cl，などは感度が高く，しかも，金属イオンなどは検出されない。

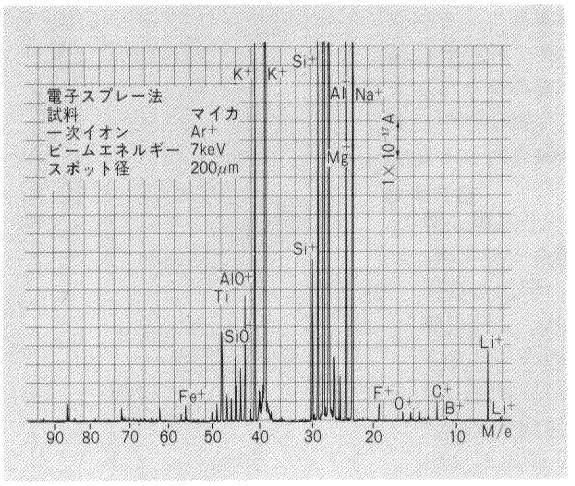


図6 マイカの分析例

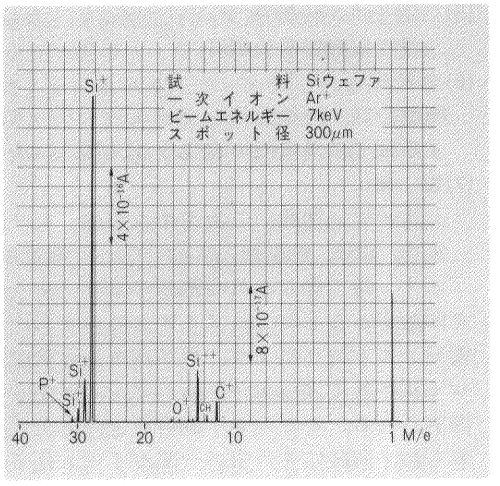


図7 Si単結晶の正イオンマススペクトル

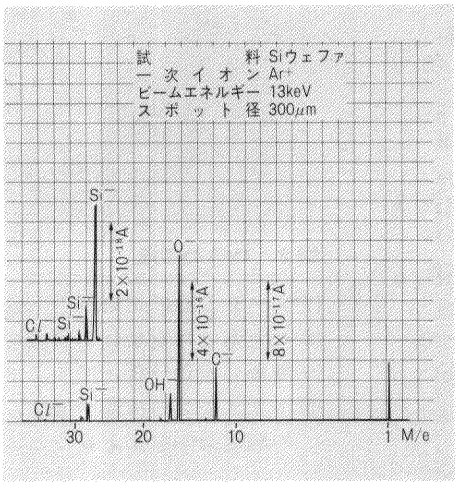


図8 Si単結晶の負イオンマススペクトル

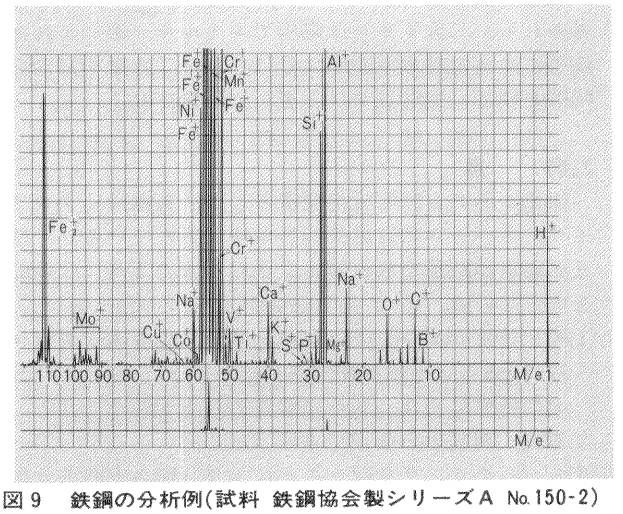


図9 鉄鋼の分析例(試料 鉄鋼協会製シリーズA No.150-2)

(6)定量分析の一例を示す。**図9**に定量分析に用いたチャート，**表1**にその結果を示す。

表1 純鉄の不純物の定量分析例

元素	^{56}Feに対する相対イオン量	Feに対する相対イオン化効率	測定値 (wt%)	日本鉄鋼協会表示値(wt%)
^{27}Al	1.7×10^{-4}	15.4 *	2.0	
^{28}Si	9.5×10^{-3}	3.6 *	0.13	0.41
^{48}Ti	5.3×10^{-4}	12.0 **	0.0055	
^{51}V	9.1×10^{-4}	10.0 **	0.0075	0.003
^{52}Cr	3.2×10^{-2}	6.0 **	0.53	0.38
^{55}Mn	2.8×10^{-2}	2.5 **	1.0	0.31
^{59}Co	4.7×10^{-4}	0.7 **	0.065	
^{60}Ni	2.3×10^{-3}	0.3 *	3.5	4.1
^{63}Cu	1.3×10^{-4}	0.35*	0.056	0.086
^{98}Mo	1.0×10^{-3}	3.2 *	0.18	0.19

注 *H. W. WERNERの測定による。
**岡野教授(阪大)の測定による。

いま，分析しようとしている元素の同位元素 i の質量スペクトルは，他のいかなる質量スペクトルおよび他のピークの裾とも重ならないものと仮定する。このような条件のもとでは，元素Mの濃度 C_M は(1)式で与えられる。

$$C_M=\frac{{}^{i+}M_{i\cdot coll}(100/ai)}{i^{+}_{ref\cdot r\cdot coll}(100/ar)S^{+}_{rel}}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

${}^{i+}M_{i\cdot coll}$ 元素Mの同位体 i のコレクタにおけるイオン流

$i^{+}_{ref\cdot r\cdot coll}$ 基準元素の同位体 r のコレクタにおけるイオン流

ai i の同位体存在比

ar r の同位体存在比

S^{+}_{rel} 基準元素に対する元素Mの二次イオン放出能

したがって，S^{+}_{rel} がわかれば，${}^{i+}M_{i\cdot coll}$，$i^{+}_{ref\cdot r\cdot coll}$ はレコーダのピーク高より求め，C_M を算出できる。

実際には濃度既知の試料からあらかじめ S^{+}_{rel} を求め，次に未知試料を入れて C_M を測定する。

ここでは，他の研究者によって測定された相対二次イオン放出能を用いて，純鉄中の不純物の定量分析を試みた例を示す。試料は鉄鋼協会の標準試料で，化学分析の値と多少異なるが，S^{+}_{rel} をIMA-2を使って求め，かつ，S^{+}_{rel} の測定精度を上げればより近い値が得られるものと考えられる。

結言

以上IMA-2の特長，応用例などを述べたが，IMAによって得られる情報は多く，応用範囲の広い装置であることから，今後，半導体初め各種材料分野への応用が期待できる。筆者らはその応用開発に努力したい。

参考文献

1）青木伸吾ら：「日立評論」Vol. 53 12，1971
2）田村一二三，近藤敏郎，土井紘：「分析機器」Vol. 9 No. 6.

U.D.C. 535.853.36.084.82-52:621.317.39.087.9

333形 日立ディジタル自動分光光度計の応用例

横瀬泰三* 小森律夫*、皆川定男* 高畠藤也* 野沢登士男*

1. 緒　言

機器分析に占める吸光分析の比重は近時ますます高まり，その利用面の開発普及が進展し，あらゆる分野に活用されている。

分光光度計で実際に試料測定する場合，われわれが最も高いひん度で使用するところは試料室であるのはいうまでもない。現在分析に用いられている分光光度計は，吸収セルに手で試料液を移し，これをセルホルダにセットして測定するという工程を繰返している。また，測定値表示はメータ（アナログ計測）によることが圧倒的に多く，片眼をつぶってバックミラーと指針を合せて読取り記録するという方式がこの繁忙な時代にも行われているのが実情であろう。これらは吸光分析機器発達の歴史の中で，とり残されていた課題であったといっても過言であるまい。

333形 日立ディジタル自動分光光度計は試料系の自動化，アナログ計測からディジタル表示として，省力化および測定者の疲労度の減少，能率向上などを目的とし，かつ高性能化を志向した機器である。その特長は，

(1)試料系の自動化により試料液の移注，吸収セル表面の拭きとりなどの手間が省ける。

(2)ディジタル化により読取りが容易で，個人差がなくなる。

(3)濃度直読ができるので，吸光度－濃度の関係線（検量線）が不要となり，能率的である。

(4)吸光度ゼロ合せは自動的に行われ，いちいち調整の必要がない。

(5)恒温セルホルダが内蔵されている。

などである。

2. 機能および構造

333形 日立ディジタル自動分光光度計（以下「333形」という）は**図1**に示すように，本体と，ポンプ部（試料吸入）および電源部から構成されている。

333形の光学系はダブルビーム，グレーティング，リトロー形分光方式を採用している。**図2**に333形の光学系統図を示す。グレーティングは自家製で，ブレーズ波長200nm，格子定数1/1,440を使用しているから，波長範囲195～850nmの広域に対して，良質な単色光が得られ，スリット切換え（0.25，0.5，1，2，4nm）により，0.25nmの高分解能で測定ができる。

333形はダブルビーム形を採用しているので，長時間の連続運転に対してベースラインは安定である。また，電気系のブロックダイヤグラムは**図3**に示すとおりである。ログコンバータにより得られた%T信号を対数変換してAbs.表示とし，濃度変換回路を通してCONCの信号にする。次のA－Dコンバータはアナログ信号をディジタル信号に変換し，ディジタルディスプレイで表示する。ディジタル表示は4ケタであるから，吸光度で小数3ケタ目を読取ることができる。また，濃度表示はDECIMAL POINT信号により小数点を任意に設定することができるから位取りを誤ることがない。

333形の試料室の上面外観を**図4**に示した。奥側は標準側光路，手前側が試料光路で，これに自動吸入用セルがセットされている。試料室の左正面にあるBLANK押しボタンスイッチを押すだけで自動的にAbs.0が合せら

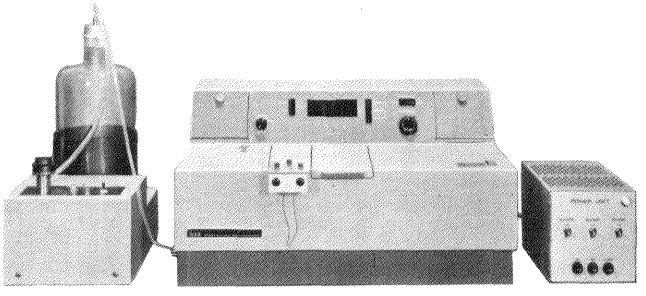


図1　333形 日立ディジタル自動分光光度計

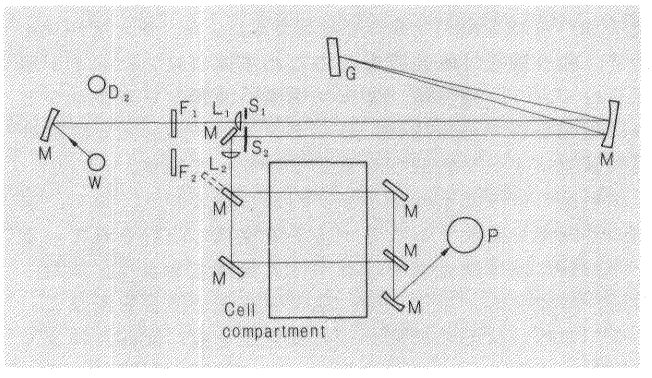


図2　光学系統図

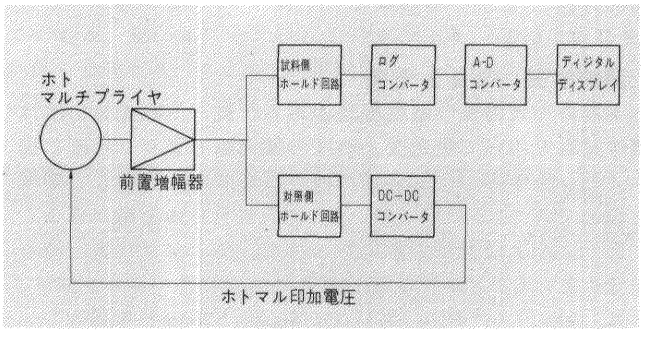


図3　電気系ブロックダイヤグラム

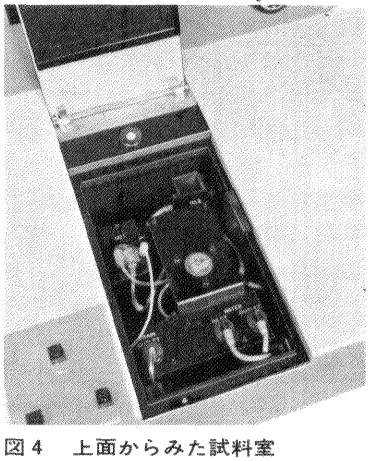


図4　上面からみた試料室

* 日立製作所 那珂工場 応用開発課

れる。このためいちいちAbs.0調整ツマミで合せる手間が省ける。次にSAMPLE押しボタンを押すと試料が吸収セルに吸入され，10sec後に自動的にディジタル表示される。

図5に自動化試料系を模式的に示す。特殊フローシル，回転式切換バルブ，バルブ駆動モートル，排液用ポンプより構成されている。回転式切換バルブによって吸収セル内の試料の排出，共洗い洗浄，吸入，静止，測定の5段階が自動的に行われる。試料必要量は1.5ml以上で，1サイクル10secである。試料によるコンタミネーションは，洗浄工程を経るため約1％以下ときわめて少ない。**図6**に自動化試料系機能の順序を図式的に示したが，悪臭や，有害な有機溶媒の場合は排液用ポンプの排気孔からチューブにより室外に排気できるようになっている。試料系は，ディジタル，プリンタ，アナログレコーダが接続でき，測定値の印字，吸収スペクトル曲線の記録ができる。褪色反応に対しては，INVERSE切換えによって濃度増量に対して吸光度増加の自然な形にすることができる。また，サンプルフィーダ，曲り補正付属装置などのため本体にコンセントが用意されており，積分球，4セル切換，波長プログラマなど既に販売されている124形 日立ダブルビーム分光光度計の付属装置はすべて装着できるようになっている。

試料室には恒温セルホルダが内蔵されており，また，室内の雰囲気を置換することができる機構に設計されているから，特に臨床検査畑では有用性を発揮できよう。また，最近，酵素反応が生化学面，臨床検査面で注目を浴びているが，本器は反応の初期からの変化量を直に記録計により追跡し，また，ディジタルレコーダで印字が可能である。従来の眼で指針を追う煩雑さが解消され，かつ正確度が改善された。

3.濃度直読による測定例

本器の一大特長に濃度直読がある。従来，吸光分析法は標準試料を用いて吸光度と濃度の関係線をグラフ用紙に描き，これを中継として未知試料の吸光度から逆算して濃度を求めていた。333形では，CONC.スケールを用いることにより，Abs.信号に係数倍を掛けて，ディジタル表示値を任意に変えることができる。**図7**に前面操作パネルを示す。いま，Abs.0.4の溶液（$KMnO_4$ aq.λ＝525nm）を調製し，CONCボタンを押してスケールを濃度直読とする。次にそれぞれのSCALE EXPANSION（X0.2，×0.5）に設定し，ディジタル表示値とCONCENTRATION値（以下「C値」という）との関係を測定した結果を**図8**に示した。

CONCスケールにすれば，Abs.0.400の指示が0.200から2.000に変換できることがわかる。ディジタル表示の下側にDECIMAL POINTの押しボタンがあり，これによりポイントを0.200，02.00，020.0のように移動表示できるから，濃度単位を誤まることがなく便利である。いま，吸光度A，濃度をWとすれば，

C値との間には $C=\dfrac{W}{\text{Abs.}\times 0.5}$

または

$$C=\frac{W}{\text{Abs.}\times 0.2}$$

の関係がある。すなわち，標準物質の濃度と吸光度の関係

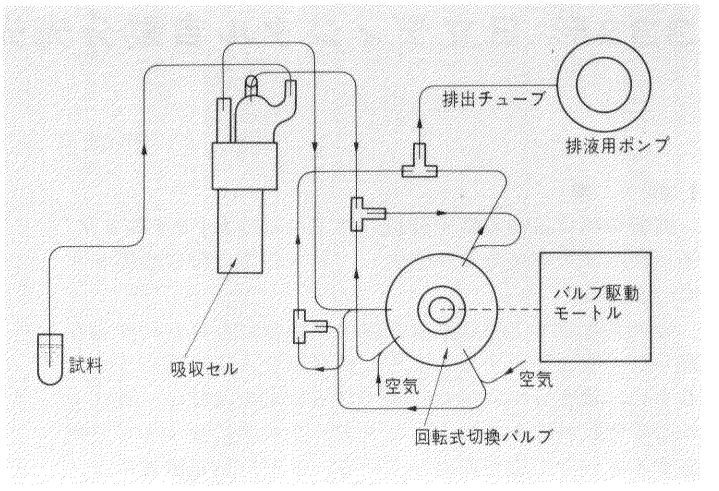


図5　自動化試料系

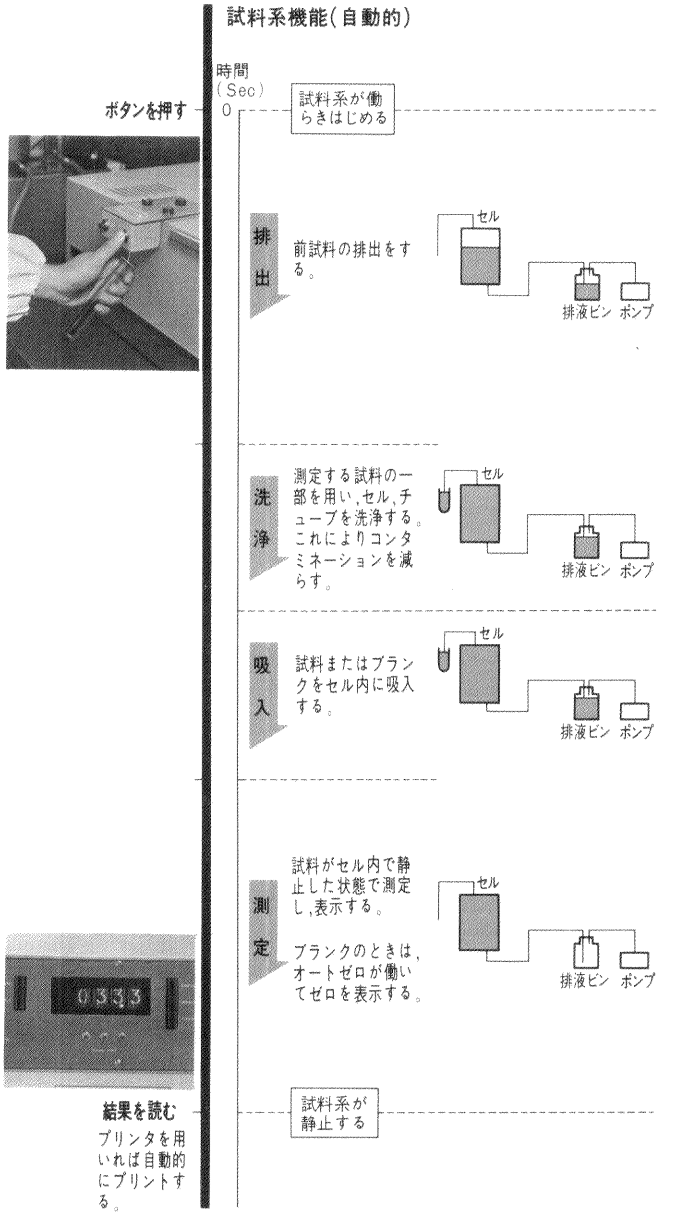
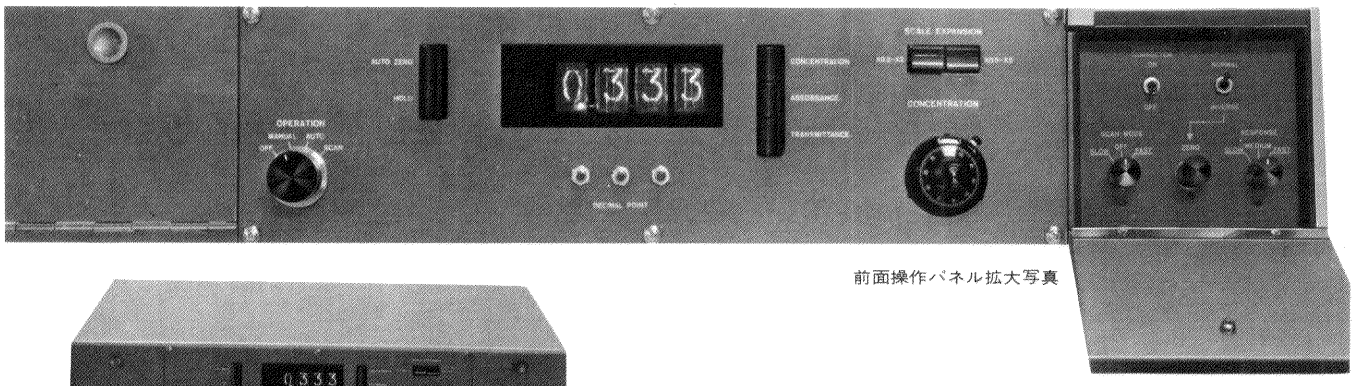


図6　試料系機能の順序



前面操作パネル拡大写真

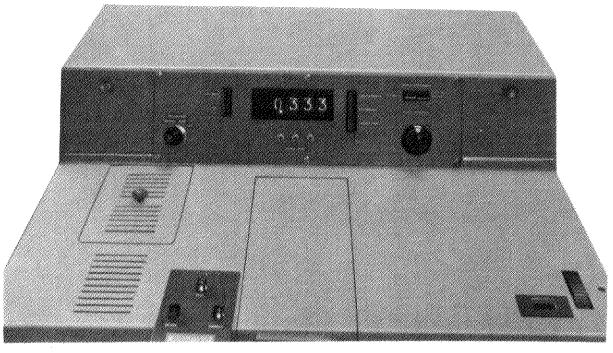


図7　前面操作パネル

がわかっていれば，SCALE EXPANSION，C値は定まる。

実際にC値を設定するには，従来の検量線作成の要領と同じく標準試料を作成し，ディジタル表示値を濃度値にC値ツマミで合せる。一度得られたC値は，同物質，同波長では変らない。

$KMnO_4$ aq.で約3ヵ月にわたりC値変動を測定したが，約1％以内であった。すなわち，従来の方法のように検量線から逆算する手間が省け，試料濃度が直にディジタル表示され，グラフ用紙が分光光度計内部に記憶されたことになる。直線性の得られない試料に対しては補正を要するが，この場合は，曲り補正付属装置を使用すればよい。

また，CONCスケールはJIS分析，臨床検査室など大量試料を測定するときも効力を発揮する。いちいちグラフ用紙から逆算する必要はなく，直に濃度が求められる。

図9，10にビュレット試薬による総蛋白質の定量例を示した。図に示すように濃度－濃度表示の関係は良好な直線性を示している。

また，**図11**にIndocyanine Greenの吸収スペクトルを，**図12**に吸光度と濃度の関係および濃度表示の結果を示した。周知のように最近，肝臓循環機能検査用色素として臨床病理関係で用いられる試薬であるが，近赤外域805nmに鋭い吸収ピークを有する。333形の波長範囲は195～850nmであり十分に測定できることがわかる。また，スリット幅を4nmにすれば，900nmまで実質的に記録が可能である。**図12**から明らかなように，濃度－濃度表示値の関係はよい直線性を示している。

また，近時，環境整備の問題がクローズアップされてきた。As元素はモリブデン青法による錯体の発色で分析されているが，840nmにその吸収ピークがある。**図13**に本器で記録した吸収スペクトルを，**図14**にCr^{+6}の測定例を示した。333形はこのように吸収スペクトルの記録も可能である。

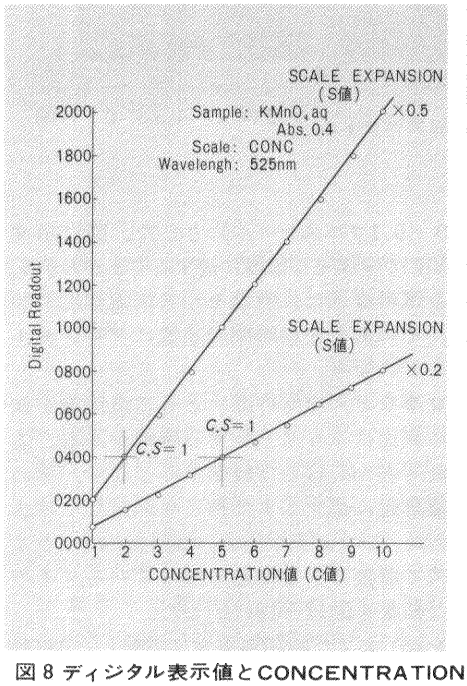


図8 ディジタル表示値とCONCENTRATION値との関係

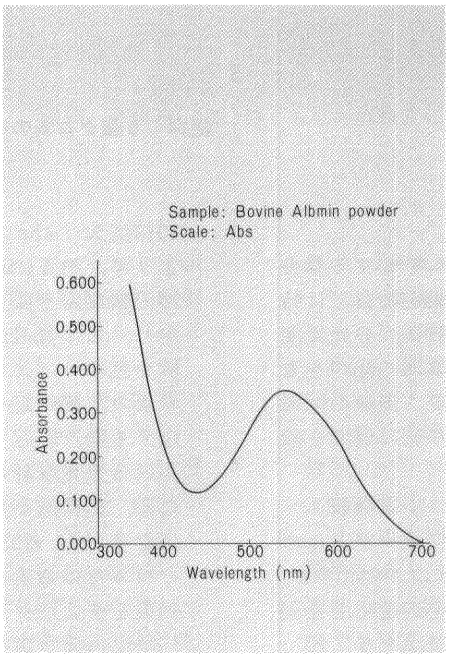


図9 ビュレット法による総蛋白質の吸収スペクトル

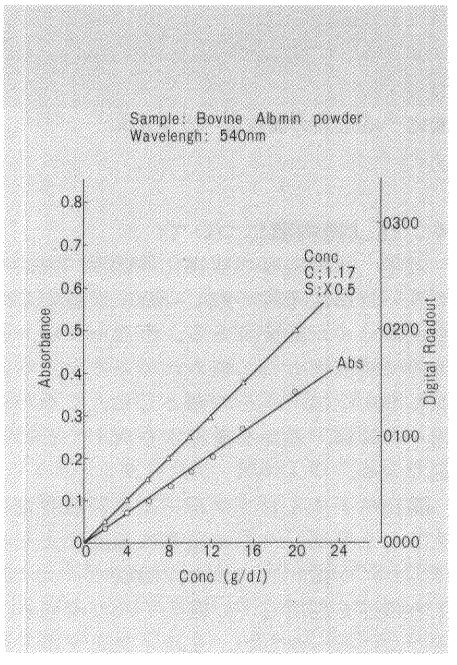
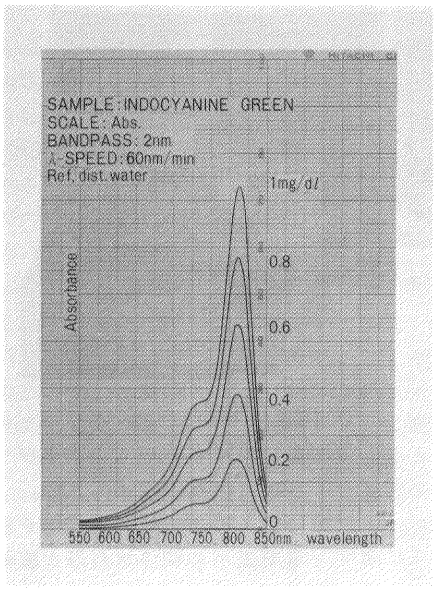
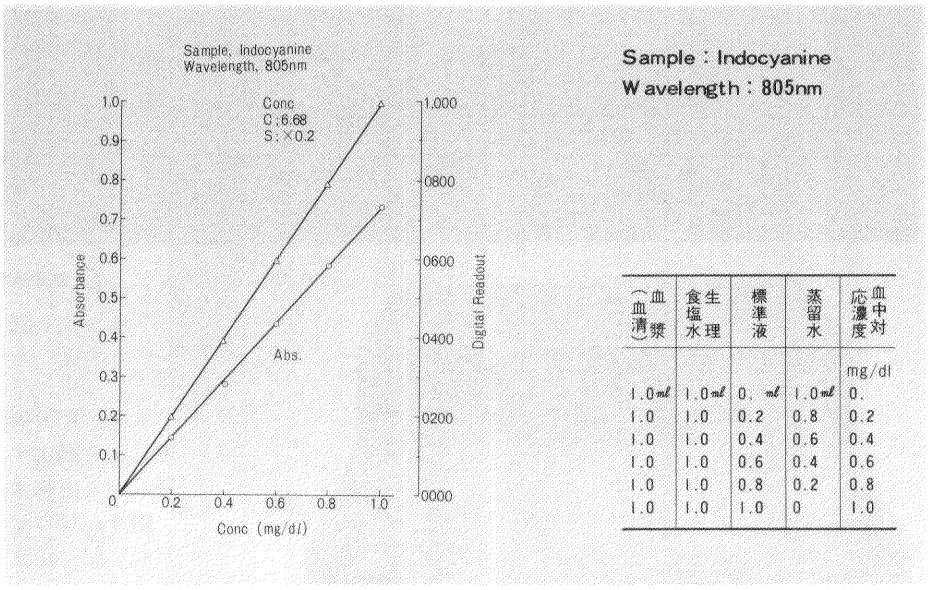


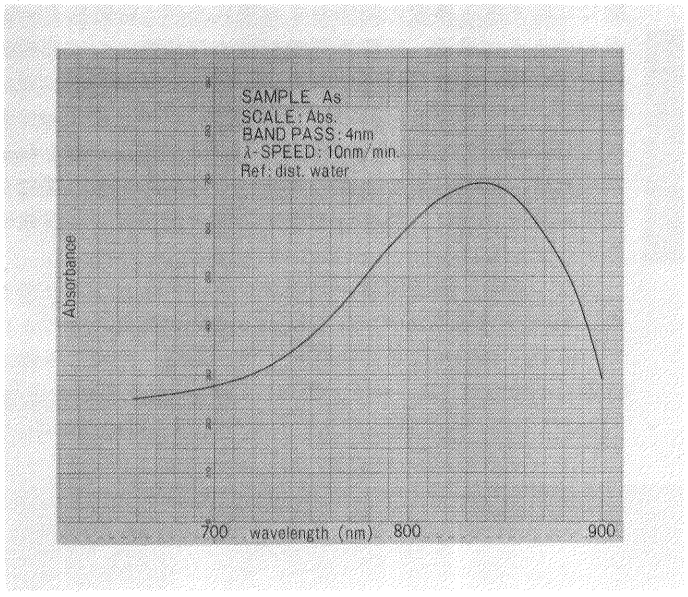
図10 Bovine Albminの吸光度－濃度，濃度表示の関係





血清	生食塩水	標準液	蒸留水	血中濃度
				mg/dl
1.0ml	1.0ml	0. ml	1.0ml	0.
1.0	1.0	0.2	0.8	0.2
1.0	1.0	0.4	0.6	0.4
1.0	1.0	0.6	0.4	0.6
1.0	1.0	0.8	0.2	0.8
1.0	1.0	1.0	0	1.0

図11 Indocyanine greenの吸収スペクトル 図12 Indocyanineの濃度および濃度表示との関係



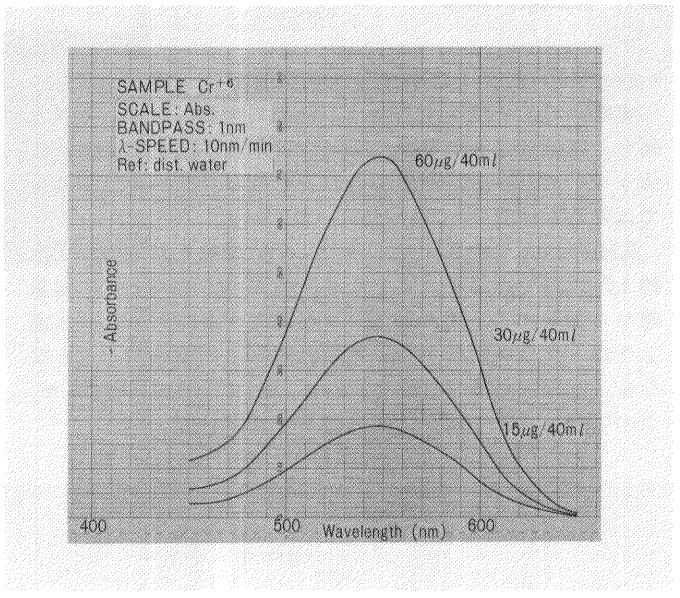


図13 As元素の吸収スペクトルル 図14 6価クロムの吸収スペクトル

4．恒温槽内蔵について

近年，研究内容の複雑化に伴い，恒温セルを要する場合が多い。温度条件の厳しい臨床検査室での測定物質では特に恒温セルが必要である。恒温セルは，一般に，分光光度計の付属装置として扱われているが，本器はこの傾向を重視して，恒温セルを内蔵とした。したがって，市販の恒温槽があれば，適当な循環水を流すことにより直に温度を設定できる。

図15にトルイジンブルー試薬の温度変化による吸収スペクトルを記録した。本試薬は温度により吸収スペクトルの"かたち"が変化し，また，吸収ピークの吸光度が変化する。この特性を利用して，吸入された溶液の温度到達時間を測定した。あらかじめ，トルイジンブルーの液温を5°，20°，30°Cにしておき，恒温セル側は40°Cに設定固定した。**図16**にはセルに吸入直後からの液温変化の記録を示す。Scaleは10倍拡大（Abs．0－0.1フルスケール）とした。図に示すように，約4 min程度で恒温セル温度に達することがわかる。加温後測定を要する試料などは，恒温セルを所定温度に設定し，まず吸入し，そのあと任意時間経過後にディジタル値を読取ればよいことになる。

また，梅雨期や夏季など，湿度の高いときに低温液を測定する際，吸収セル表面にくもりを生ずる現象がある。これは分光光度計の使用者がしばしば経験することで，そのため，試料液が室温付近に達するまで待って測定しなければならない。333形は，このような場合，試料室内をドライガスまたは窒素ガスで置換できる構造になっている。その効果をチェックした結果を**図17－19**に示した。

恒温恒湿空調室を28°Cおよび約70％湿度に調整し，333形を設置した。**図17**にエフェドリン溶液温度を5°Cに冷却し，これを吸入させたところ，①に示すように吸収セル表

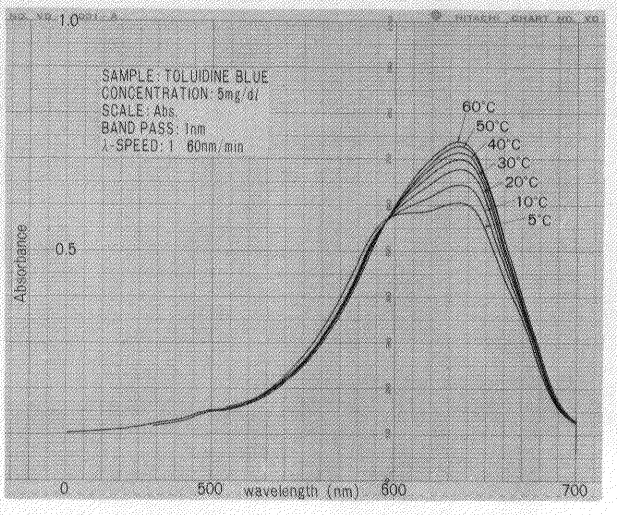


図15 トルイエジンブルー試薬の温度変化による吸収スペクトル

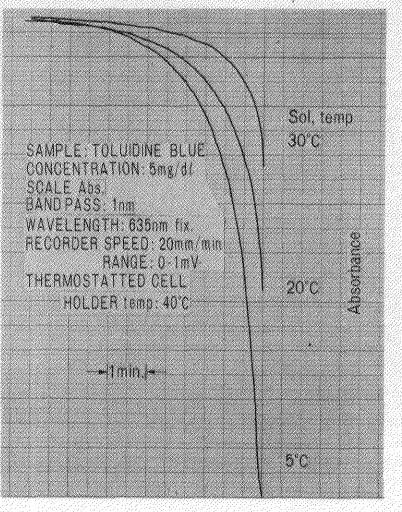


図16 各液温試料の到達曲線

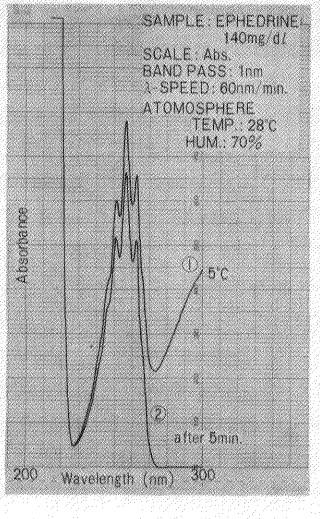


図17 エフェドリンの吸収スペクトル

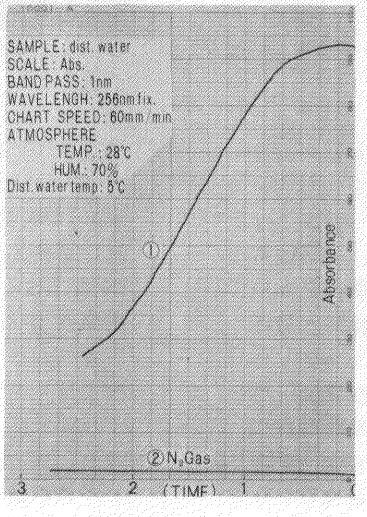


図18 蒸留水(5℃)のくもりの経時変化

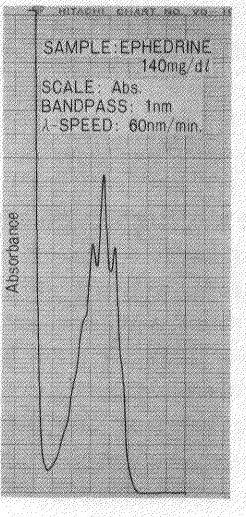


図19 エフェドリンの吸収スペクトル

面がくもるため，入射光は散乱されてベースが上がり，吸収スペクトルの“かたち”が変化する。②は5分後に記録した吸収スペクトルで，ほぼくもりもとれ，正常な“かたち”となっている。次に，**図18**①に蒸留水を5℃に冷却して吸収させ，くもりの経時変化を示した。冷却液が吸収セルに吸入された直後から吸収セル表面が不透明となり，次第に透明に戻る過程がわかる。同図②には窒素ガスで試料室内の雰囲気を置換しておき，冷却蒸留水を同様に吸収セルに吸入した場合のベースラインを示した。①に比べて，くもりが生起しないことが明らかである。また，**図19**には窒素ガスで置換後，先のエフェドリンを測定したデータを示す。直ちに正しい値が得られることがわかる。333形は，このように試料室の雰囲気を置換できる構造になっているから，冷蔵庫と分光光度計との直結が可能となった。

5．ベースラインの安定度

「2．機能および構造」の項で述べたが，333形はダブルビーム形の特性からベースラインの安定性はきわめて良好である。**図20**にその記録を示したが，約12hの長時間運転でディジタル表示値で3カウント，すなわち，Abs. 0.000→0.003程度におさえることができる。これは流通セル付属装置，サンプルフイダーと組合せて，製造工程の品質管理など長時間にわたる吸光度変化の観測を行うのに適する。

また自動吸入によるコンタミネーションをチェックした結果を表1に示す。$KMnO_4$ aq. Abs. 10の高濃度液でも3回で0 0 0 0に戻る。OPERATIONスイッチをAUTOにセットすれば2回で十分である。Abs. 2.5程度であればAUTO 1回でよい。

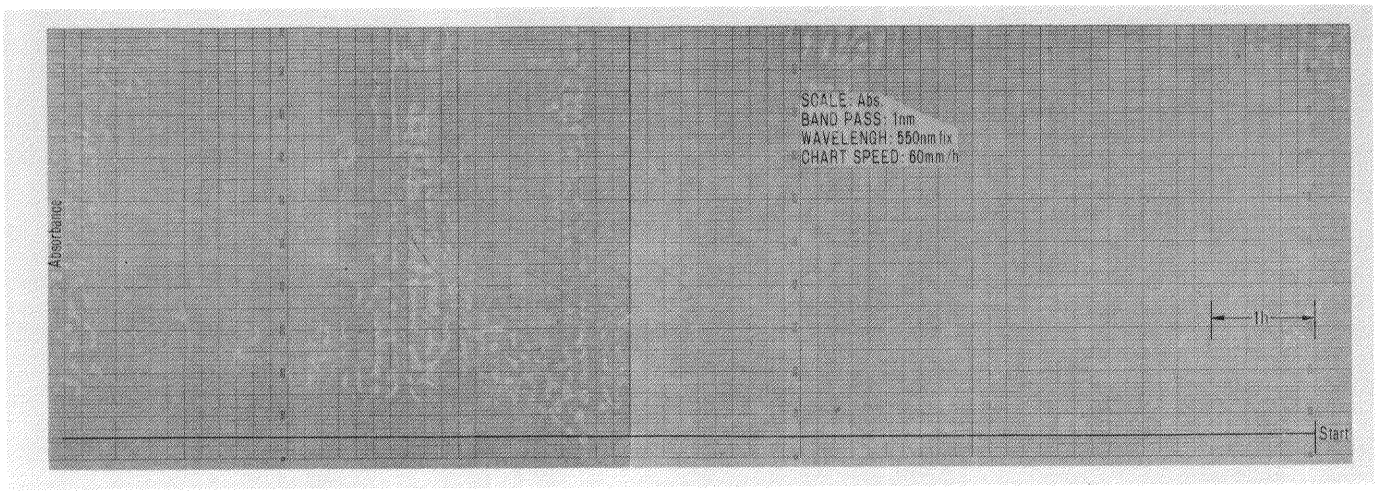


図20　Abs，0ラインの長時間(12h)安定性の記録

表1　KM_nO_4 aq の高濃度液に対する洗じょう効果

濃度 / 回数	650mg/ℓ (Abs. 10相当)	325mg/ℓ (Abs. 5相当)	162mg/ℓ (Abs. 2.5相当)
1	Abs. 0.058	Abs. 0.030	Abs. 0.005
2	0.006	0.002	0.000
3	0.000	0.000	

注(1) 本測定はMANUAL（1回洗じょう)で行った。
(2) Autoは2回洗じょうを自動的に行う。

6．乳酸脱水素酵素(LDH)の測定例

血清中のLDHの定量は，悪性腫瘍，肝疾患，心筋硬塞などの経過観察，治療効果の判定などに大きな意義をもっている。その吸収スペクトルを**図21**に，また吸光度－活性単位の関係は**図22**に示すとおりである。

これは明らかに褪色反応であり，活性単位の増加に対して吸光度は減少する。吸光分析の対象となる分析物質は，濃度の増量に対して吸光度は増加の傾向を示すのが一般的であり，感覚的にも合致する。これらの事象をふまえても，褪色反応を負から正に転換することは意味があることと考える。また，**図22**の関係線は，明らかに1,200単位付近から曲率を描いており，直線性を失っている。したがって，この付近の活性単位の測定は精度が低下する。

以上の2点を配慮して，333形に内蔵されているインバース機能および曲り補正付属装置(以下,「カーベチャコレクタ」という）を併用して測定を試みた。**図23**にカーベチャコレクタおよびインバース切換スイッチ部の写真を示した。カーベチャコレクタは，5段（A，B，C，D，E），5点補正で，5つの検体を補正セットできるようになっている。

インバース表示は,CONCスケールにして**図23**の写真に示すように右前面パネルにあるNORMAL側スイッチをINVERSE側に切換えれば転換できる。まず，原液を吸入させ，次にINVERSE ZEROツマミを調整して，ディジタル表示を出発点 0 0 0 0 とすれば，インバース表示となる。

カーベチャコレクタの使用法は，例えば，A列（任意の列で可）を使用し，5つのツマミをそれぞれの濃度で調整すればよい。この場合，直線に調整したい濃度範囲を5等分し，各点の濃度値（本測定では活性値）に対してディジタル表示値を合せる作業を行う。このようにして補正した結果は**図24**に示すとおりで，全域直線に補正できる。**表2**にその詳細を示した。

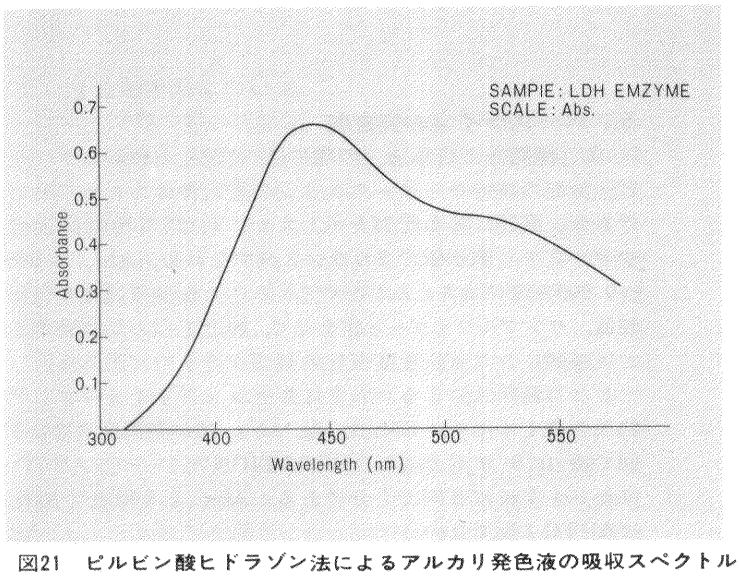


図21　ピルビン酸ヒドラゾン法によるアルカリ発色液の吸収スペクトル

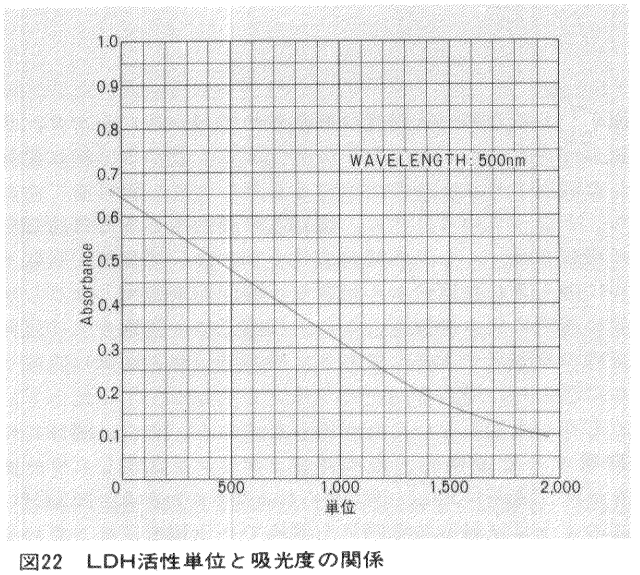


図22　LDH活性単位と吸光度の関係

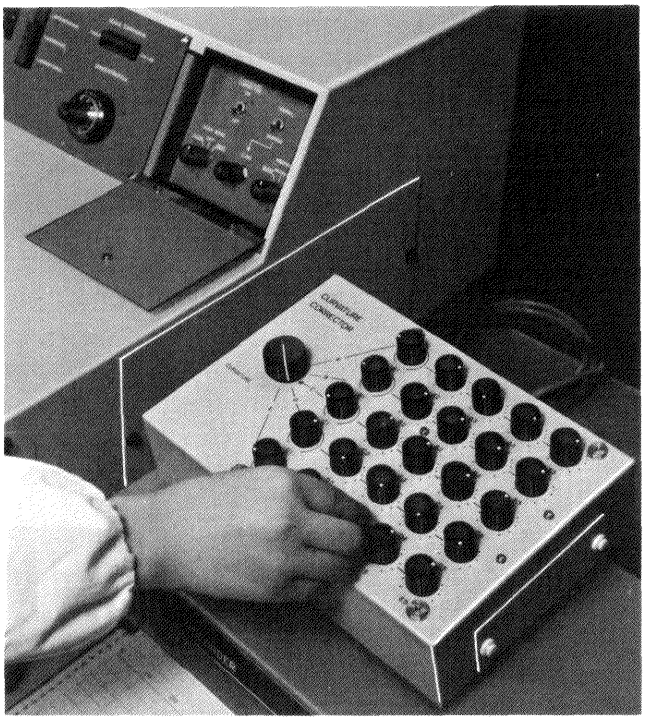


図23 カーベチャコレクタおよび付属装置

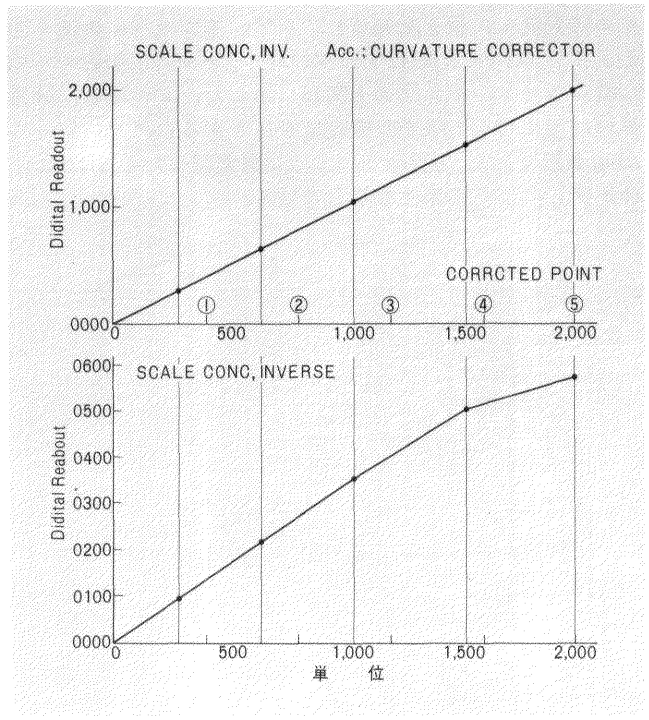


図24 インバース表示とカーベチャコレクタによる補正

表2 インバース表示とカーベチャ補正

試薬活性単位	Abs.	INVERSE	CURVATURE CORRECTED
0	0.668	0.000	0.000
280	0.580	0.088	0.283
640	0.447	0.222	0.650
1,040	0.317	0.352	1.035
1,500	0.166	0.502	1.500
2,000	0.097	0.570	2.000
関係線の形状			

図23の写真で明らかなように，カーベチャコレクタはA，B，C，D，Eと5種別設定できるから，それぞれ測定物質ごとに調整しておき，RANGE切換えによって直に測定ができる。

次に，LDH UVテストによる酵素活性を測定した例を示す。最近，臨床検査室においてUVテストが注目を浴びてきたが，本法は発色による誤差がなく，操作の手間が省け，かつ，直線範囲が拡大できる利点をもつ。

図25に標準血清を混入させた直後からのNADHの吸収スペクトル経時変化を記録した。周知のごとく，NADHの吸収ピーク波長位置（340nm）での1 min当りの吸光度変化量が酵素量に比例するから，333形の波長を340nmに設定し，

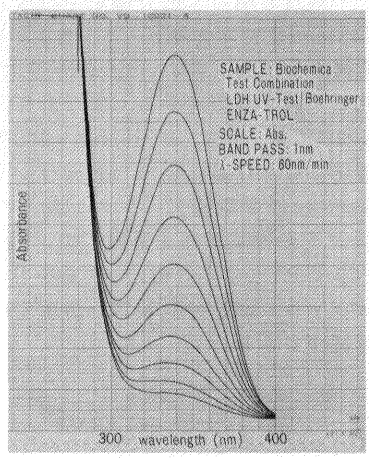


図25 LDH酵素によるNADHの吸収スペクトルの変化

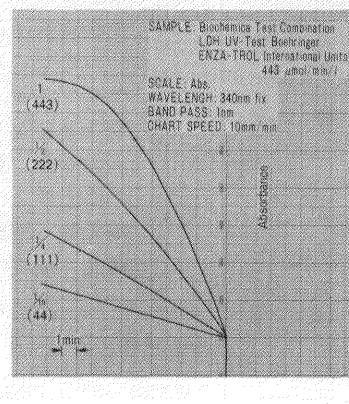


図26 NADH-LDH酵素活性

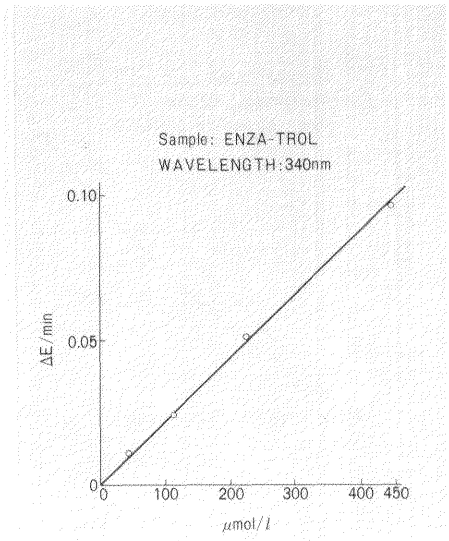


図27 NADH-LDH酵素活性

その吸光度変化量を記録した。まず，基質液内に血清を加え混和し，素早くSAMPLE押しボタンを押して吸収セル内に吸入させる。その結果を**図26**に示した。この場合，酵素量の増加に対して吸光度変化量を正とするためインバースAbs.表示とした。**図27**に示すように酵素量に対しΔE/min，は比例し，より直線性を示している。

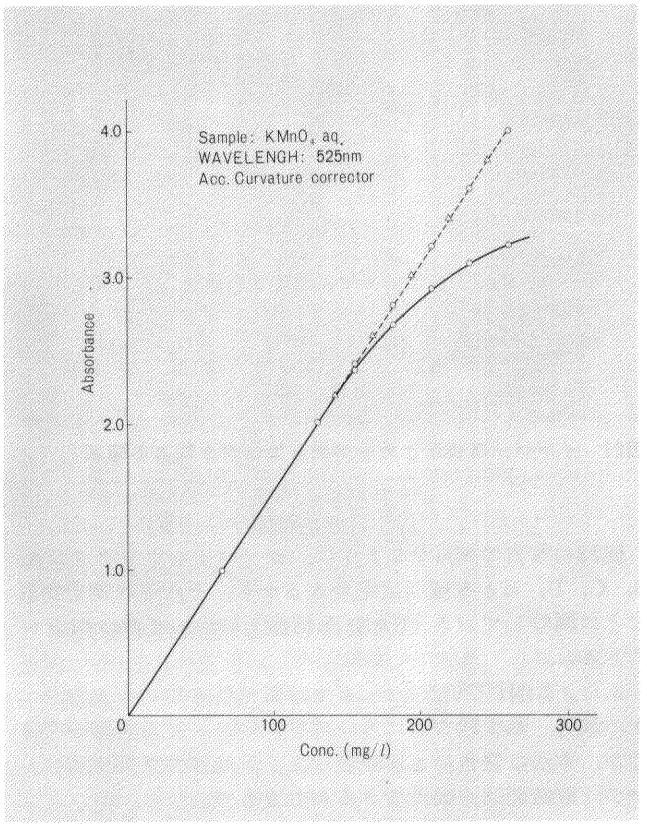


図28　過マンガン酸カリウムによる高濃度域のカーベチャコレクタの補正

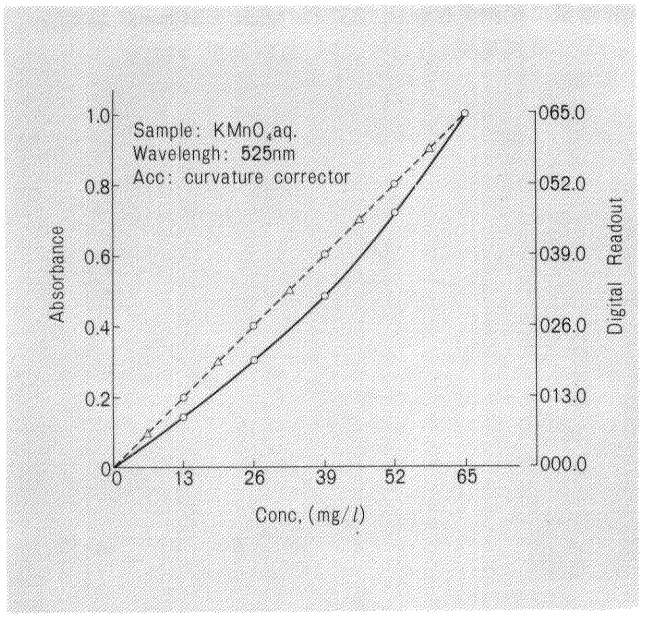


図29　過マンガン酸カリウム

7．カーベチャコレクタの使用例

過マンガン酸カリウム水溶液を用いて，高濃度域の検量線の直線化を行った結果について述べる。

333形のスケール範囲はAbs.2　までであるから，標準側光路にAbs.2　相当液をセットし，試料側光路にAbs.2～4相当液を吸入し，差スペクトルによる検量線の拡張を行った。**図28**に濃度－吸光度の関係を示す。Abs.2.2付近から直線性を失い，Abs.4　がAbs.3.2と表示されている。そこでカーベチャコレクタを接続して調整した結果，点線に示すように直線に補正できた。△印は隣合せの$KMnO_4$ aqを1：1に混合して，2液の中間濃度液を調整し，補正線を確認したもので，よく線上にのる。これから，高濃度域まで検量線を直線化できることがわかり，定量が可能となる。また，**図29**には逆反りの場合を想定して試料を作製し，これを盲検体として取扱い，補正したところ，点線のようによい直線性が得られた。同様に，チェック液を作成して測定した結果は補正線上に一致する。以上から，シグモイド曲線形でも，中継点を選び，2群に分けて補正すれば，直線化が可能であることがわかる。

8．血清トランスアミナーゼの測定

臨床検査室で日常的に測定要する酵素に血清トランスアミナーゼ（以下「GOT」，「GPT」という）がある。この反応の原理はReitman－Frankel法に基いているが，**図30**に示すように，全活性値に対して吸光度の関係は曲率を描く。

一般に，低濃度域では直線で，高濃度域で湾曲する物質が多い中で特異な関係線を有している。正常範囲はGOTで8～40Karmen単位といわれており，この範囲内にある検体が多いと思われるが，この正常値範囲ですら湾曲している。このため，大量試料という性格と相まって，曲った検量線から逆算し，活性値を求めるには多大の神経と労力を費し，かつ精度に期待ができないことは明らかであり，この湾曲形を直線化できれば，精密分析が可能となり，理想的である。

333形にカーベチャコレクタ付属装置を用いれば，直線補正ができる。その結果は**表3**に示すとおりである。まず，0～300Karmen単位全域に対して補正を企てたところ，最大約6Karmen単位の差がある。次に0－200，0－150補正では2Karmen単位に減少しており，十分に使用できると考えられる。次に，中継点を用いて部分補正を行った。すなわち，100～300Karmen単位間を補正した。**表3**から明らかなように，よい直線性を示し，ディジタル表示値に100を加えれば直に高活性域の値を算定できる。すなわち，カーベチャコレクタのA列に0－150を，B列に100－300間をラップさせ，各々を補正しておけば，全域の直線化ができることになり，かつKarmen値を直接ディジタル表示できる。なお，**表3**にはGPTの補正結果を併記した。

以上のように，GOT，GPTのように激しい湾曲をもつ検体でも，333形とカーベチャコレクタ付属装置を併用すれば，精度の画期的な向上が期待できる。

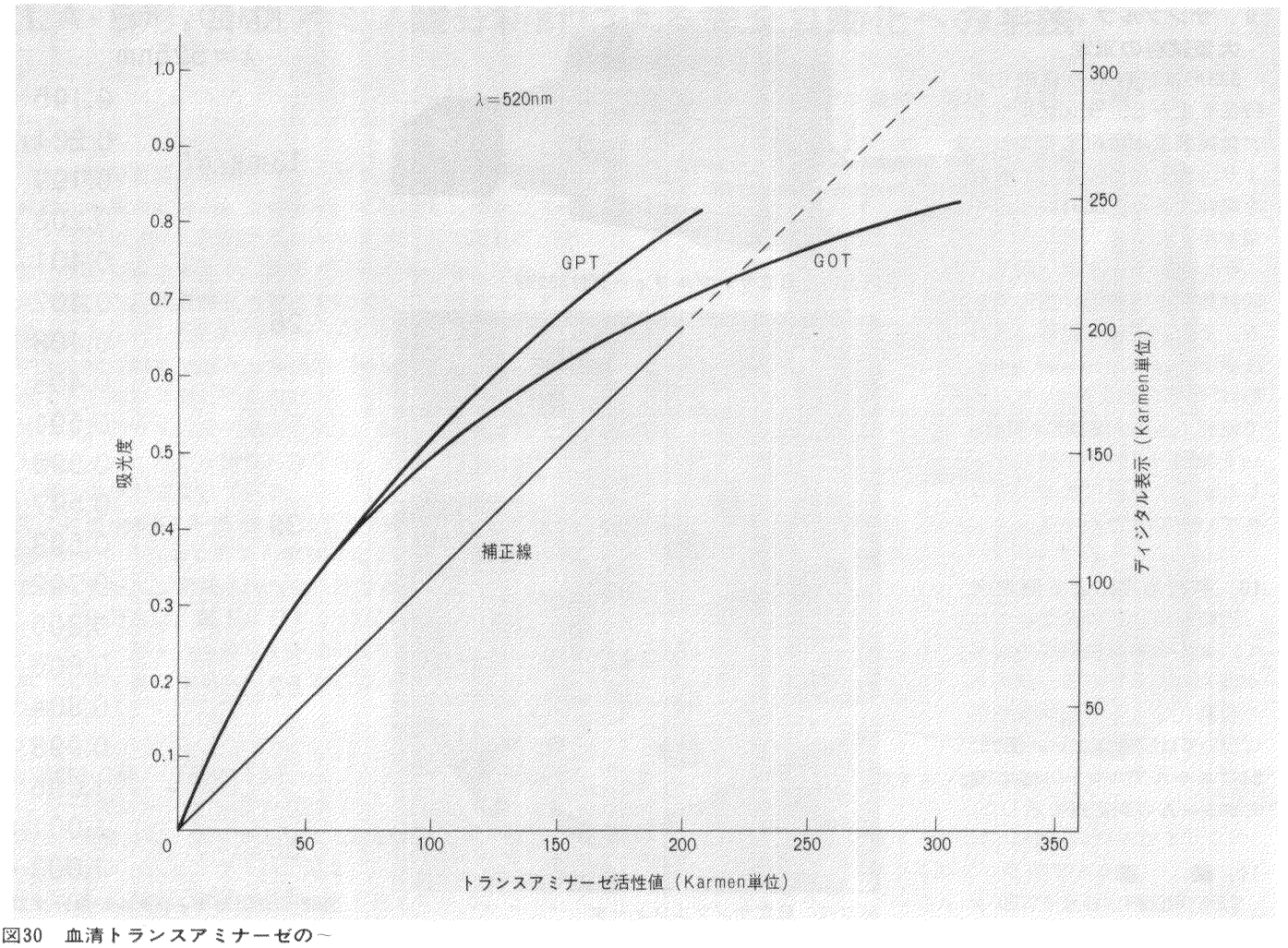


図30 血清トランスアミナーゼの一

表3 カーベチャコレクタによる補正結果

標準液		GOT				GPT
活性値 Karmen 単位	吸光度	0－300 範囲	0－200	0－150	100－300	0－200
20	0.153	25 ＋5	21 ＋1	20 0		21 ＋1
40	0.276	45 ＋5	39 －1	41 ＋1		40 0
60	0.367	61 ＋1	61 ＋1	60 0		61 ＋1
80	0.438	83 ＋3	80 0	81 ＋1		80 0
100	0.496	103 ＋3	101 ＋1	101 ＋1	0 0	101 ＋1
120	0.548	120 0	120 0	120 0	19 －1	120 0
140	0.598	141 ＋1	139 －1	140 0	40 0	140 0
160	0.642	165 ＋5	161 ＋1	162 ＋2	62 ＋2	162 ＋2
180	0.673	183 ＋3	178 ＋2	176 －4	80 0	178 －2
200	0.706	204 ＋4	200 0	194 －6	100 0	200 0
		2				
220	0.732	218 －2	211 －9		121 ＋1	
240	0.756	237 －3	228		140 0	
260	0.785	263 ＋3			160 0	
280	0.808	286 ＋6			182 ＋2	
300	0.824	300 0			200 0	

注(1) 100～300Karmen単位は，100を基点としてディジタル表示するため，100を加える。
(2) TRANS AMINASE B－Test wako を使用した。

9．サンプルフィダによる大量試料の測定

333形は試料系の自動化の特長を生かし，サンプルフィダ付属装置と併用することにより，大量試料の測定に威力を発揮できる。**図31**にその外観を示した。

サンプルフィダは一回り，50検体数を連続的に測定できる。その測定値は記録計またはディジタルレコーダ(J301形)に印字できるので，きわめて便利である。**図32**に$KMnO_4$ aqを使用しての印字結果を示したが，よい再現性が，得られていることがわかる。

10．有機溶媒による測定例

近時有機化学の発達につれて，ますます有機溶媒の使用が盛んになっている。試料系の自動化による有機溶媒使用については制限はない。**図33，34**にエチルアルコールによるビタミンAの測定例を示した。

11．結　　言

以上，333形 日立ディジタル自動分光光度計の機能について述べた。本器は試料系の自動化を主眼とし，ディジタル化，Abs.O合せ不要など，現代にマッチした分光光度計と考えられる。また，インバース表示やカーベチャ補正などの活用により，JIS分析，臨床検査，工場における品質管理などの分野に活躍が期待される。

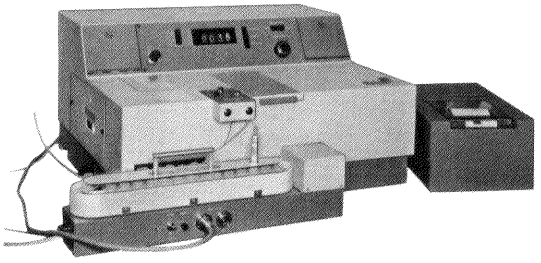


図31-1　日立サンプルフィーダ付333形

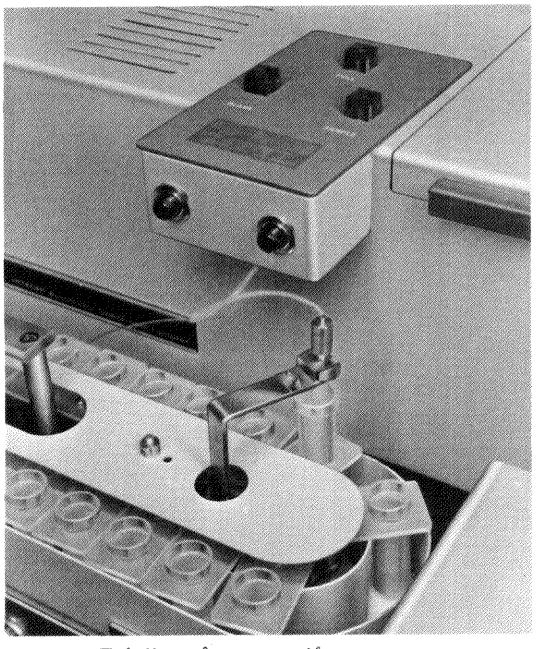


図31-2　日立サンプルフィーダ

$KMnO_4$ aq
$\lambda = 525nm$

13mg/dl	0.195
	0.201
	0.199
	0.203
26	0.401
	0.407
	0.408
	0.408
39	0.591
	0.598
	0.597
	0.598
52	0.792
	0.805
	0.806
	0.804
65	0.998
	1.005
	1.001
	1.003

図32　J301形ディジタルレコーダによるチャート

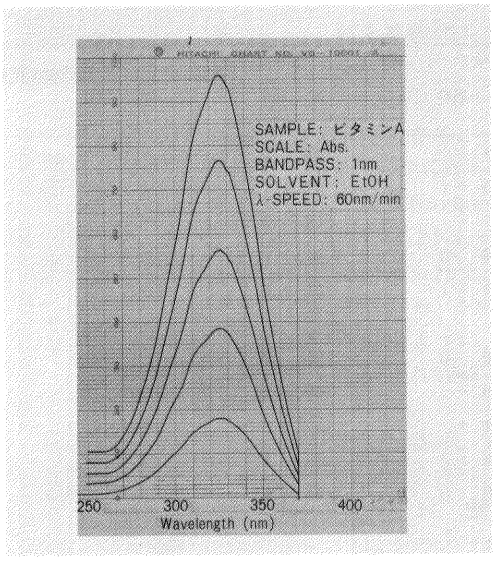


図33　ビタミンAのアルコール溶液の吸収スペクトル

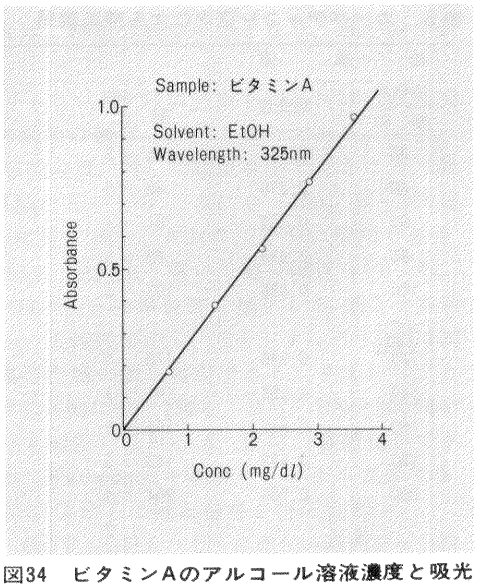


図34　ビタミンAのアルコール溶液濃度と吸光度の関係

U.D.C. 543. 544. 4. 084－52: 621. 317. 39. 083. 8. 087. 9: 547. 466. 2

KLA-5形 日立アミノ酸分析計による完全自動化への手法

藤井 芳雄* 鴈野 重威**

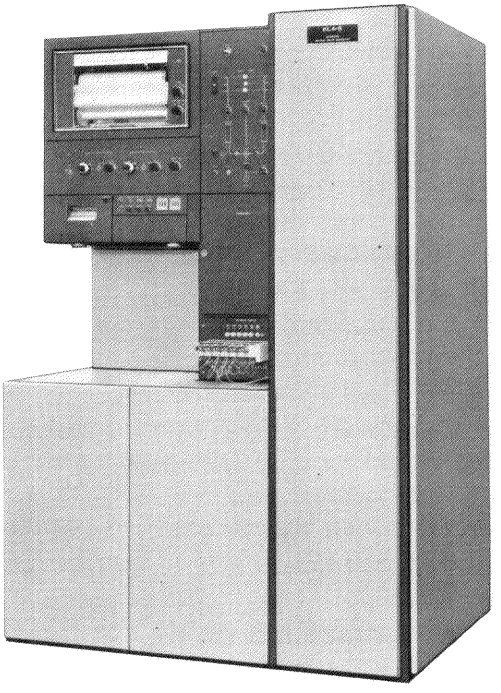
はじめに

アミノ酸分析計は液体クロマトグラフ分析装置の中で最も自動化の進んだ分析計であるが，それでも，サンプルのカラムへの添加から記録計にクロマトグラムを得るまでを自動化するに留まるのが，従来の通例であった。しかし，最近では，さらに自動化の範囲を拡大して，サンプルを自動導入するオートサンプラからピークの面積を自動計算し，印字する積分器まで進み，多検数のサンプルを迅速に自動処理する方向に発展してきた。

これとあわせて，分析感度の向上，分析法の多様化の要求も高まり，また，操作性，保守性，安全性の面においても一層の進歩が望まれている。

ここに述べるKLA-5形 日立アミノ酸分析計（以下「KLA-5形 という）はこれ等の要望に応えるべく，過去の技術を総結集して，開発された分析計である。

アミノ酸分析は，**図1**に示すように，それぞれの分析行程によって，種々のユニットが使われているが，ここでは，従来と大きく異なるユニットを中心に，その自動化への手法を述べよう。



KLA-5形 日立アミノ酸分析計

1．試料の導入（その1）——シークェンシャルサンプラ

分析の自動化は，まずサンプルの自動導入から始まる。シークェンシャルサンプラは，**図2**に示すように，各独立にサンプルコイルと試料の吸引口とを備えている。また，それぞれ流路切換弁とその駆動機構から成り立っている。これらは，3つずつシリーズとなり，それぞれ酸中性分析用カラムと塩基性分析用カラムとに接続されている。サンプルコイルは内径1mmのジュンフロンチューブで，容量0.5ml±1％に正確に計量されている。このサンプルコイルはカラム圧と同じ高圧の緩衝液が通るので，40kg/cm²の圧力に耐えられるようにOリングを用いたピストン駆動方式になっている。

図2において，実線で示されている流路は，現在No.1のサンプルで塩基性の分析を行っていることを示している。また，No.2のサンプルコイルに試料を充てんするには，注入器を吸引口に差込んで，サンプルコイルに空気を吸込み次に分析しようとするサンプルに吸引チューブを差込み，注入器を引いてコイルに充満させる。注入器を引抜くと自動的に吸引口の弁がとじるので，サンプルの自然落下を防ぐことができる。

サンプルのカラムへの導入は，**図2**のNo.1の実線で示されているように，プログラマからの指令により，カムが1/6回転してNo.1のピストンが手前に押出されることによって，

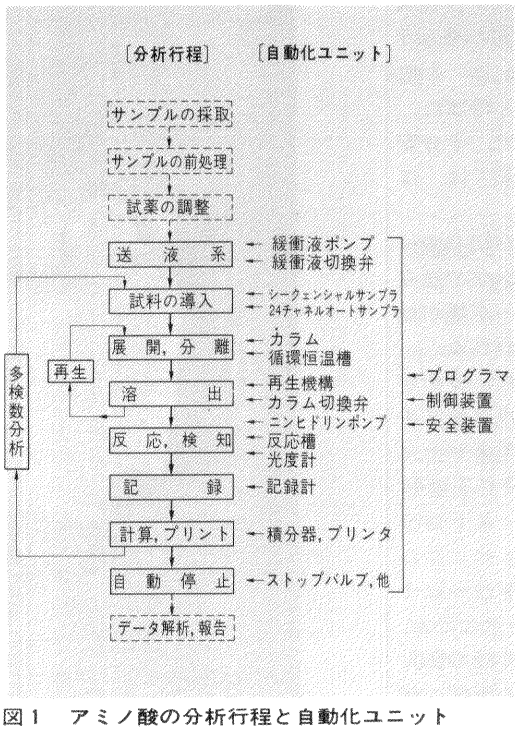


図1 アミノ酸の分析行程と自動化ユニット

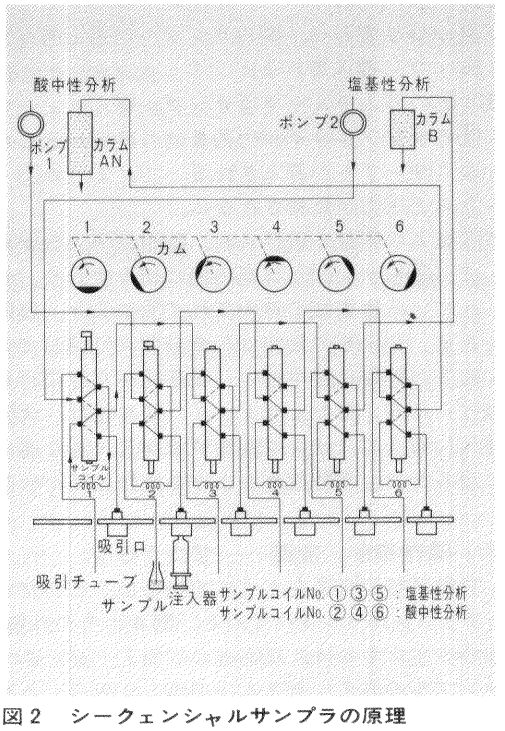


図2 シークェンシャルサンプラの原理

* 日立製作所 那珂工場 光装部
** 日立製作所 那珂工場 光装部，主任技師 理博

流路が切り換り，サンプルが緩衝液の流れに乗ってカラムに導入され，展開・分離が開始される。

このサンプラの大きな特色は，サンプルコイルと吸引口がそれぞれ独立しているため，全く自由に，いつでも試料の充てんができることとサンプル導入の動作がシークェンシャルに続けられることである。また，どの位置でも停止できる選択ボタンが付いており，プログラマとの組合せで，何検体後でも自由に止められるようになっている。なお，サンプルコイルの容量は0.5mlに限らず，必要があれば任意の容量のチューブを使用することもできる。

2．試料の導入（その2）——24チャネル オートサンプラ

このサンプラは,多検体の試料の分析ができるだけでなく，微量サンプルが注入できることが大きな特長である。すなわち，各サンプルコイルに注入口があり，マイクロシリンジで10～250$\mu\ell$の微量サンプルを注入することができるのでサンプル採取量が少なく，サンプルを100％有効にサンプリングしたい場合に便利である。また，サンプルコイル自体が0.5ml±1％に計量されているので，先に述べたシークェンシャルサンプラの場合と同様に，吸引法でも使用することができる。

サンプルの導入過程を，**図3**で説明すると

(1) よく洗浄，乾燥したマイクロシリンジにサンプルを吸引して計量する。

(2) サンプルコイルの注入口②にマイクロシリンジを差込み，静かに注入する。この際，サンプルコイルの位置はオートサンプラ本体のSAMPLINGの位置で行う。

(3) プログラマの指令により，オートサンプラ本体の回転によって，(2)でサンプルを注入したサンプルコイルが③の位置すなわちANALYZINGの位置に移動する。

(4) サンプル吸引ポンプが作動するとともに，酸中性導入弁が切り変わり，③のサンプルが④を通って⑤の導入チューブに導入される。

(5) ⑤の導入チューブはサンプル導入チューブと呼ばれ，③のサンプルコイルの約5倍の容積があるので，十分安全にサンプルが導入される。これまでの①～⑤では，ほとんど圧力が負荷されない。

(6) カムの回転が続けられ，酸中性導入弁が再び切り変って，⑤のサンプルは高圧側に切り変わり，ポンプで送られている緩衝液で押出されて⑥に入り，展開・溶離が始まる。(3)～(6)の動作は約2分間(半回転)で行われる。

以上の動作は酸中性と，塩基性が交互に行われ，分析が続けられる。なお，サンプルコイル③は，次回のサンプル注入に備えて，サンプル希釈液が③，④を通ってドレーンに至るまで，常時流れるような洗浄流路が形成されている。

3．操作指令，制御——プログラマ

自動運転に必要なすべての指令は，このプログラマによってコントロールされている。**図4**にその外観を示したが，指令の主なものは，緩衝液の切換え，ポンプのONとOFF，サンプルの導入，カラムの切換え，再生，カラム温度の切換え，装置の自動停止などである。これらの指令は，14チャネルの信号の組合せで行われ，テープにパンチ穴をあけ

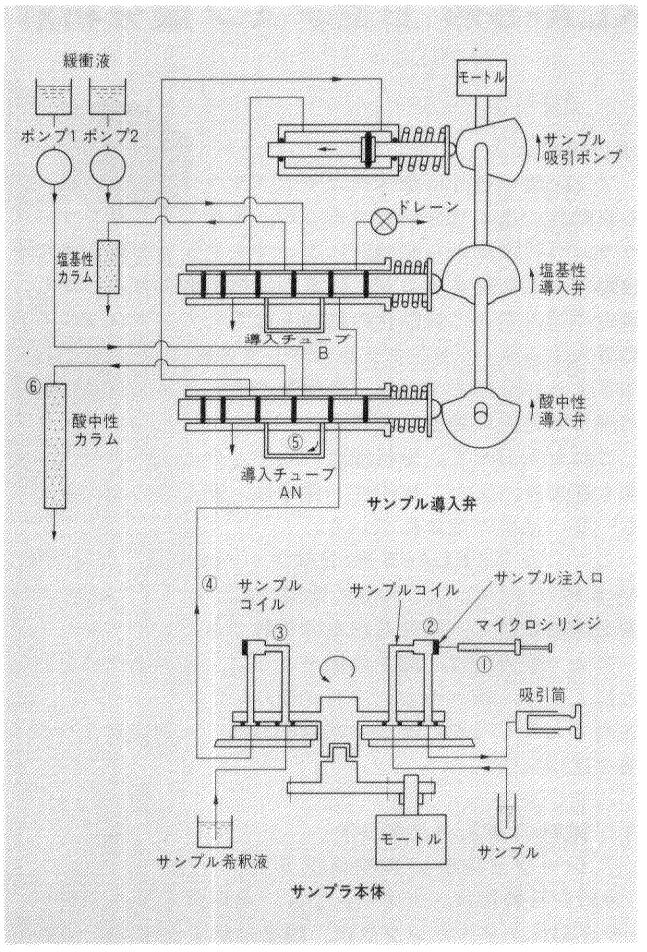


図3 24チャネル オートサンプラの原理

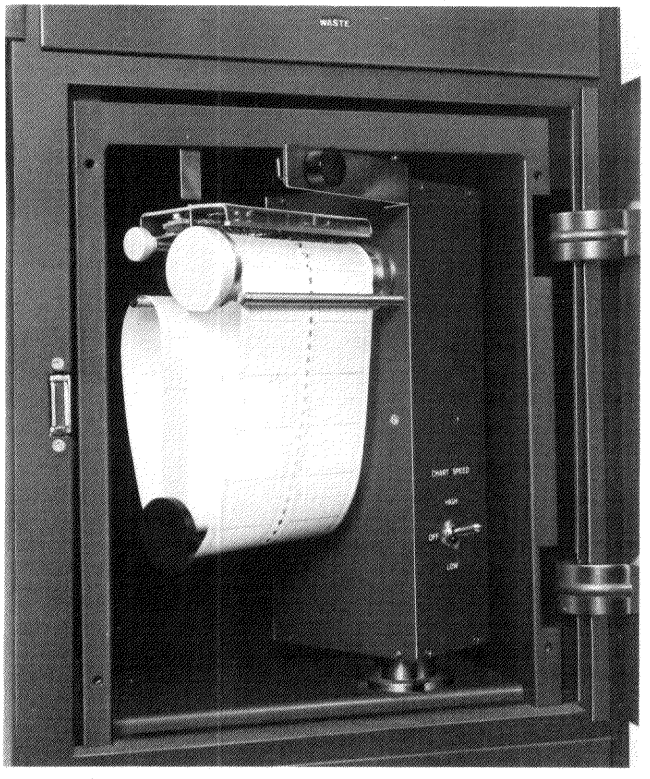


図4 プログラマ

ることによって記憶されている。

テープは，任意の長さ（最高12時間分）の輪状になっており，さまざまな分析時間に合せて，エンドレスに繰返し分析に用いることができる。信号は，テープの穴が金属製ドラムとブラシの間を通過するときの電気的導通により発信されるが，この際，確実に動作するように，遅延回路とタイマにより二重に安全が確保されている。また，同一時間軸に2つ以上の信号が設定された場合，たとえば，カラムの切換えと試料導入を同時に行う場合などのために同期をとる方式になっているので，テープ自体の伸び縮みや穴の位置に多少のズレがあっても，秒単位に正確に動作させることができる。

このほか，分析途中でもテープを外すことができるので，時間の設定変更や追加ができ，また分析中はドラムやテープが空転しないように電磁クラッチ方式をとり入れるなど，幅広い多様性と細かい安全策がとられている。

4．カラムの再生——自動再生機構

多検数にわたって分析を継続させるには，各分析を終了ごとに酸中性カラムを再生，平衡化させなければならない。KLA-5 形では，**図5**に示すように，新らしい自動再生機構を採用している。この分析経過と再生の関係は次のとおりである。

(1) プログラマの指令によってオートサンプラが動作し，サンプルが再生弁③の実線の流路を通って酸中性カラムに添加され，分析が開始される。このとき，カラム切換弁④は実線の流路を通ってミキサに接続され，光度計で検知，記録される。

(2) 一定時間後，緩衝液切換弁①の動作と同時に再生弁③が点線のように切換わり，分析はそのまま続けられる。

(3) これと同時に，N_2ガス圧力で再生液が押出されて，再生コイルに満たされる。この再生コイルは，カラムの1回分の再生に十分な量を保持する容積をもっている。

(4) 酸中性カラムの分析が終了すると，オートサンプラが動作して塩基性カラムでの分析が開始される。このとき，カラム切換弁④は点線の流路に切換えられる。

(5) これと同時に，再生弁③が実線の流路に切換わり，再生コイルの再生液がポンプ1によって送られている緩衝液で押出され，イオン交換樹脂の再生が始まる。

(6) 再生液が押流された後は，緩衝液によってカラムの平衡化が行われ，次回の分析準備が完了する。

以上の操作はすべてプログラマからの指令によって交互に繰返される。この再生方式では，再生液がポンプを通らずに区切りよく短時間で再生できるので（4時間分析法では正味30分），迅速分析法やオーバーラップ法（酸中性分析と塩基性分析の前後をオーバーラップさせて分析時間を短縮する方法）をする場合に有効である。

5．定量計算——積分器

通常のアミノ酸分析計では，その分析結果はピークとして記録計に記録されるが，そのピークの面積計算には多大の労力と時間を要していた。KLA-5 形では，小形コンパクトに設計された積分器が組込まれており（**図1**の左側中央部），分析の結果はプリンタによって印字され，各成分の定量値として得られる機構なっている。

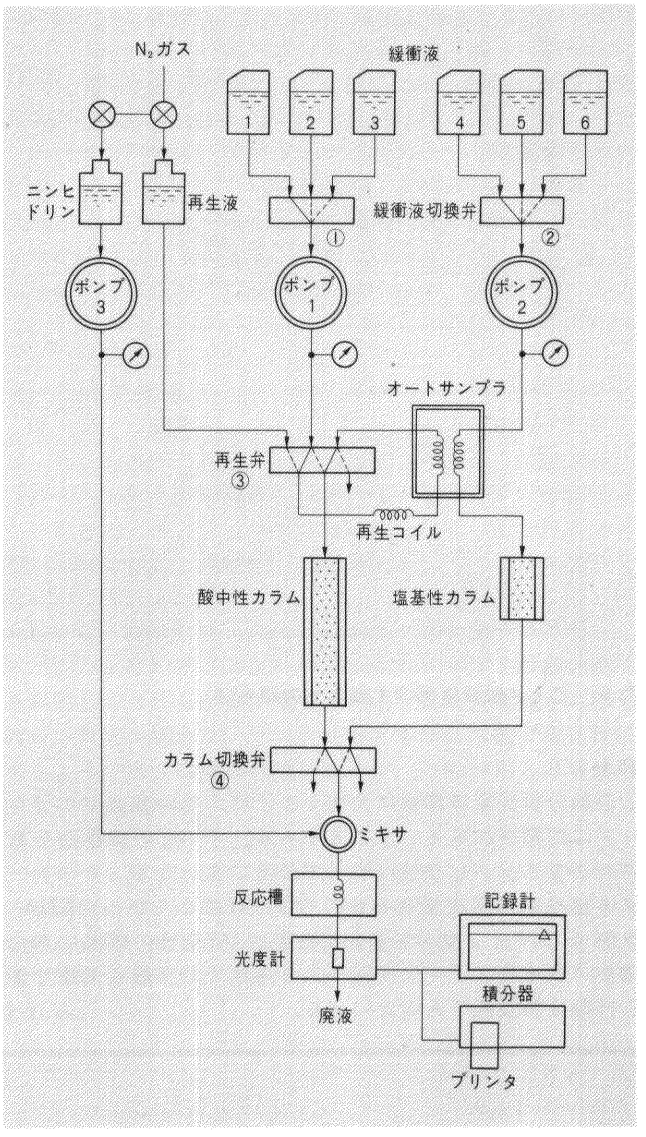


図5 KLA-5形の流路系統

この積分器によると，ベースラインは常時自動的に補正されるが，アミノ酸分析に適合するように，いろいろな条件に合ったフォーマットの設定ができるようになっている。また，プロリンやオキシプロリンのように検出波長の異なるものに対しては，自動的に波長が切換えられるように2入力切換方式を採用している。実際の印字に当っては，積分値は6ケタで表わされるが，ケタ数の多いほうのゼロを省略するゼロブランキング方式を用いており，3ケタごとにコンマを入れたり，また，オーバースケールやオーバーフローは赤で印字するなど，見易いように工夫されている。このほか，サンプリングごとに1段プリンタを送ったり，同時に得られるクロマトグラムの端に積分の開始と終了のマーカが入るなど，利用者の便利が図られている。

図6に，実際に分析した積分チャートの一部を記録計のクロマトグラムとともに示した。

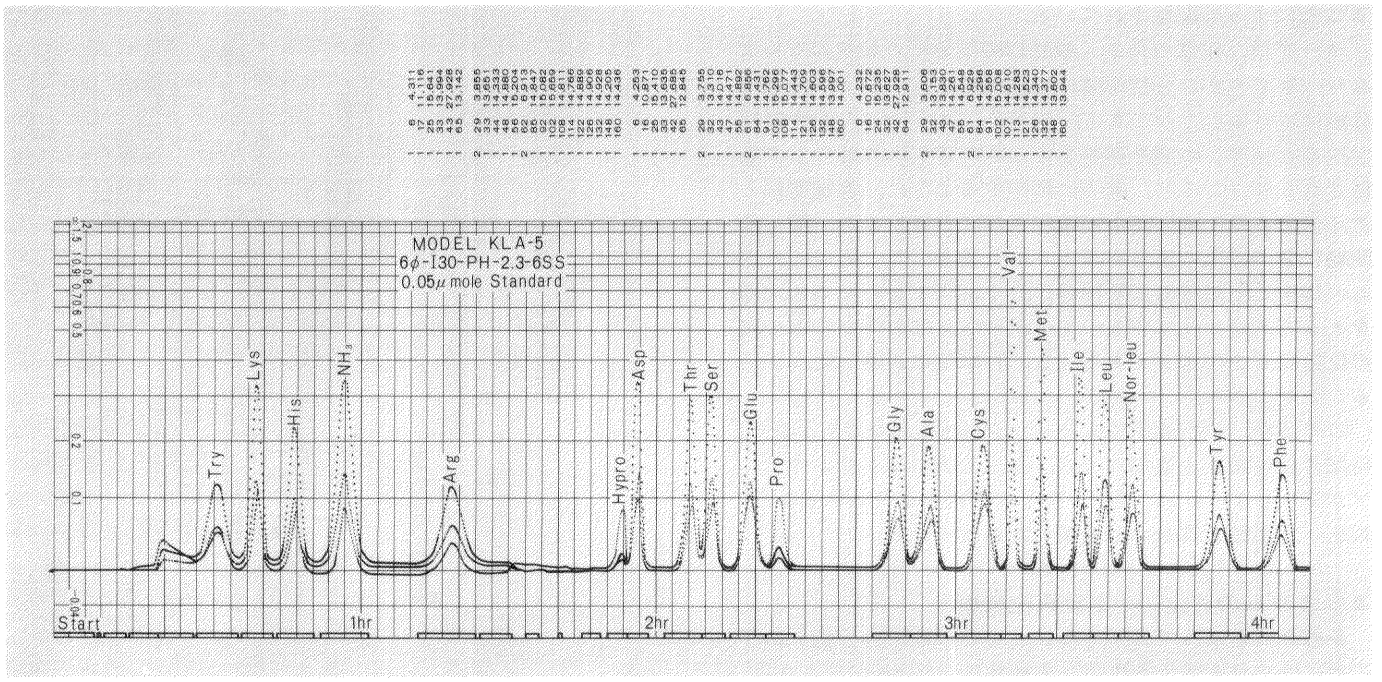


図6　アミノ酸分析例の1部とその積分値

おわりに

自動分析装置で非常に大切なことは，その装置がオペレータに信頼されるということである。すべての操作命令をプログラミングした後はすべて装置にまかせて，オペレータは安心して帰宅できるものでなければならない。KLA-5形 日立アミノ酸分析計は，確実性，安全性の確保にきめ細かい多くのアイデアが採り入れられており最も信頼できる自動分析装置であるといえる。

われわれがアミノ酸自動分析計を市場に発表して以来約10年を経過し，アミノ酸分析の自動化の範囲も拡大されてきたが，試料の採取から分析の結果を得るまでの全過程をみると，まだまだ人間がやらなければならないことが多い。中でも，試料の前処理，すなわち，加水分解，濃縮や抽出，除蛋白や不純物の除去などの自動化は，今後の課題としてとりあげられることになろう。

U.D.C. 543. 544. 4: 543. 258: 543. 31

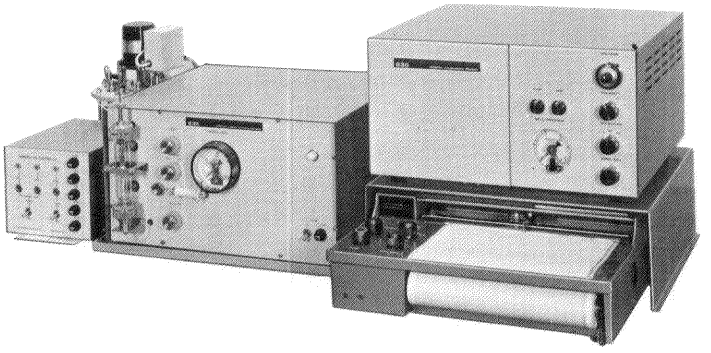
630-C形 日立液体クロマトグラフ

浜野　吉政*　鴈野　重威**　高田　芳矩***

はじめに

近年大きな問題となっている公害に関連した，工場排水や河川中の有害物質，例えば，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}などの重金属イオンの分析は，これまで，原子吸光分光光度計やイオン電極を用い，1操作で1種類の分析を行う単一成分分析の繰返しによって行われていた。また，活性汚泥法による水処理の方法が行われているが，その浄化の判定は，BOD，COD，TOC，TODなどとともに，最近有機酸の分析が利用されようとしている。

ここに述べる630-C形日立液体クロマトグラフ（以下「630-C形」という）は，汎用形の034形 日立液体クロマトグラフに対して，専用機としての用途に用いられる分析計である。特に，630-C形にはわれわれが新しく開発したクーロメトリ



＊ 日立製作所 那珂工場 光装部
＊＊ 日立製作所 那珂工場 光装部，主任技師 理博
＊＊＊ 日立製作所 日立研究所，理博

ー検出器が組合されており，上記の無機陰陽イオンや有機酸の分析など在来の装置ではできなかった特長のある広い応用分野が得られるようになった。

630-C形では，液体クロマトグラフィで分離した物質を連続的に検出，記録するので，1操作で数種の成分の定性，定量ができる。例えば，Zn，Cu，Cd，など5成分の重金属イオンを約30分で分析することができる。また，有機酸は，従来ガスクロマトグラフィが用いられているが，上に述べたような応用分野における低級脂肪酸に対しては，エステル化反応を利用するので前処理の困難が伴うが，液体クロマトグラフィによると，酸の形で存在している試料であれば，そのまま容易に分析ができる。630-C形はこのように水質汚染に関連して有効に利用できる装置であるといえる。

そのほか，このクーロメトリー検出器は一般の有機物に対する汎用性が広く，すでにアミノ酸，糖類，アミノフェノールなどの検出が可能である。また，分離部を分光光度計や差動屈折計と組合せることによって，一般の液体クロマトグラフ分析装置として使用することもできる。

630-C形は分離部と検出部から構成されているが，以下に，630-C形の構造およびクーロメトリー検出器の原理，構造について簡単に述べる。

1．クーロメトリー検出器

クーロメトリー検出器は電気化学反応によって移動した電気量を測定する検出器である。反応した物質の量（モル数）と電気量は，ファラデーの法則に従って比例関係にあるので，一般には各物質ごとの検量線を必要としないことが本検出器の大きな特長の1つとなっている。

クーロメトリー検出器の原理は，**図1**に示すように，作用極と対極（兼参照電極）から成る一対の電極を有するセルに抵抗Rを直列に入れて，DC電圧を印加する。セル中には補助電解質および試料成分を流す。試料成分の電解反応が進行すると電流iが流れ，その結果抵抗の両端には電圧iRを生じ，その変化がレコーダに記録される。

このとき対極は，電解反応の進行に伴って電極表面の状態が変化しても一定の電位を保持する材質および液性から成っている。また，電圧（iR）降下による印加電圧の変化は自動的に補償される電気機構となっている。さらに，対極液および試料液（作用極液）はそれぞれ組成が異なるので，混合を避け，かつ，電荷の移動を可能にするためにイオン交換膜で分離されている。

2．セルの構造

図1および**図2**に示すように，セルの作用極側と対極側はイオン交換膜で仕切られている。このため，対極を構成するための液と試料溶液とは混合することなく，かつ電荷の移動を妨げることもなく，効率よく電極が配置されている。したがって，電極上の電位勾配もなく，セルの抵抗も低く構成される。

対極は，おもに銀と銀のハロゲン化物で構成されるか，またはフェリシアンおよびフェロシアンイオンの酸化還元を利用してこれらの水溶液とカーボンクロス電極から作られる。後者の場合は，アニオンなどを銀作用極で直接電解するような場合に特に有効であるが，一般の用途にも使用することができる。

3．クロマト部

クロマト部は本体およびカラムの温度を一定に保つための循環恒温槽から成り立っている。分離は，試料溶液を分離剤をつめたカラム中に溶離液で送り込み，流出させる過程で分離するいわゆる液体クロマトグラフィによって行なわれる。

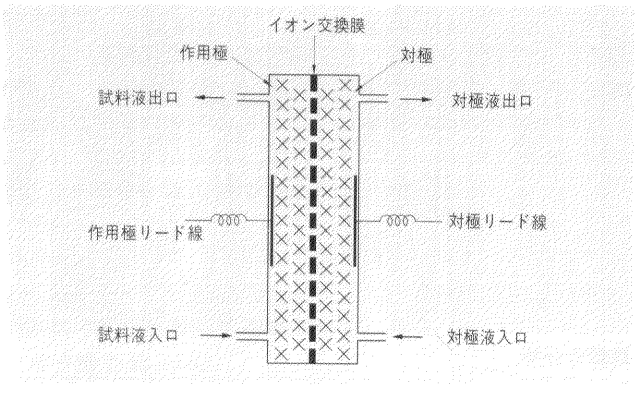


図1　クローメトリー検出器の原理

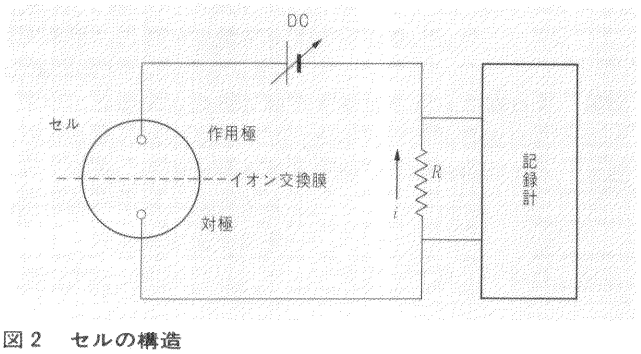


図2　セルの構造

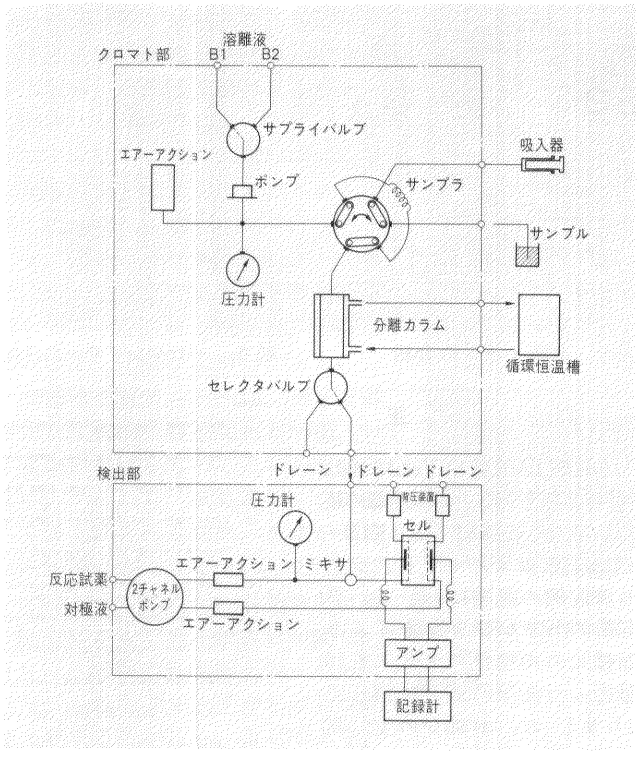


図3　クロマト部の流路系統

図3にその流路系統を示すが，溶離液は，サプライバルブによって2系統流すことができる。溶離液は微量定流量ポンプによってサンプラを通ってカラムに接続され，一定流量で送られる。サンプラは0.5ml±1％の容量のテフロンチューブにあらかじめ試料を保持する機構で，保持された試料はサンプラバルブの操作によりカラムに添加され，分離が開始される。

分離された試料は，セレクタバルブを通って検出部に送られる。ここで反応試薬あるいは補助電解液を加えて，電解セルの作用極室に入り，試料成分の反応が起る。検出器内部では，反応試薬と同時に対極液が2チャネルポンプによって送られ，対極室に対極を形成する。これら両者の廃液は気泡の発生を防ぐためにわずかに圧力をかけられて排出される。

4．測定例

上に述べたような装置を用いて行った分析例を**図4**～**図6**に示す。

おわりに

以上，630-C形 日立液体クロマトグラフについて，装置の概要を述べた。これまでは分離手段まで含んだ公害測定機器がなく，前処理のために非常な労力を費やさなければならなかったが，630-C形は，上に述べた分析例のほかに，陰イオンについては，6価クロムやシアンイオンなどの分離検出もできるので，今後一般の分析はもちろん，公害測定専用機として大いに貢献し得るものと考える。

また，紫外光度計とクロマト部とを組合せた630-N形装置では，例えば，魚肉の特定の核酸成分を分析することによって，魚の鮮度判定のための分析も可能である。今後は，分離手段も含めて，分析例を広めることによって，その応用分野もますます拡大されることが期待される。

参考文献

1）ECKFELDT, E. L：Anal. Chem., 31, 1453(1959)
2）WHERRY, T. C., DEFORD, D. D.：Control Eng., 5, 115 (1958)
3）ECKFELDT, E. L. SHAFFER, E. W.：Anal. Chem., 36, 2008(1964)
4）BLAEDEL, W. J., STROHL, J. H.：Anal. Chem., 36, 1245 (1964)
5）藤永，高木，岡崎：工化誌67，1798(1964)
6）HICKLING, A.：Trans. Faraday Soc.：38, 27(1942)
7）SHROPSHIRE, J. A.：J. Electroanal. Chem., 9. 90 (1965)
8）武藤，河口：分析化学17，38(1968)
9）高田，桑原，武藤：分析化学17，1491(1968)
10）武藤，高田：化学の領域増刊88号“新しい液体クロマトグラフィ”p.188(1969)南江堂

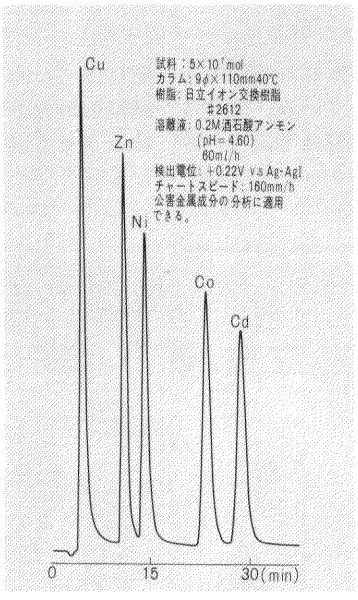


図4　金属イオンの分析

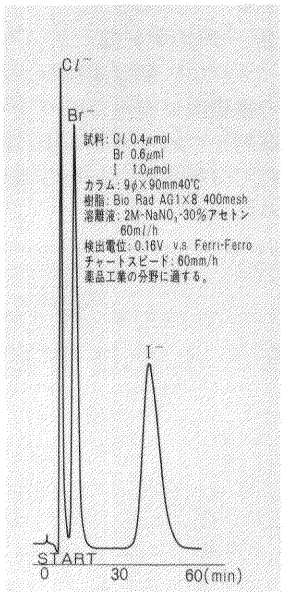


図5　ハロゲンイオンの分析

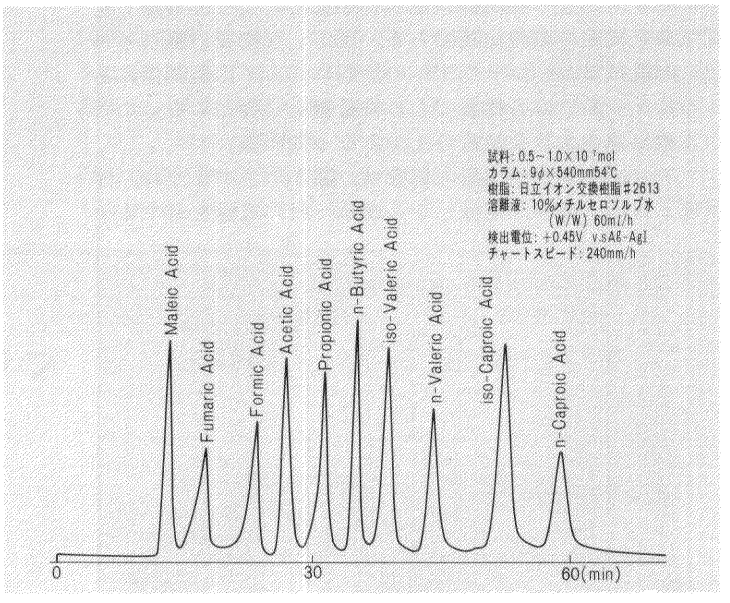


図6　有機酸の分析

訂　正

本H.S.I.NEWS Vol.15.No1.(47年2月号)43－44頁所載の新製品紹介「F30形 PERKIN-ELMERガスクロマトグラフの測定例の説明において，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回行った結果の表が脱落しておりました。お詫びの上，右の通り追加いたします。

NORMALIZED PEAK AREA(%)

PEAK NO	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	Run6	Run7	Run8	Run9	Run10	MEAN	σ ABS.	σ Rel(%) Coeff. of Variation
nC₁₁	5.467	5.495	5.512	5.489	5.496	5.488	5.499	5.484	5.495	5.486	5.491	0.0110	0.200
nC₁₂	5.991	5.993	5.991	6.001	5.991	5.986	6.000	5.998	6.000	5.995	5.995	0.0045	0.067
nC₁₃	11.851	11.846	11.844	11.852	11.847	11.851	11.867	11.863	11.868	11.855	11.854	0.0080	0.067
nC₁₄	10.744	10.708	10.691	10.713	10.756	10.693	10.719	10.757	10.708	10.718	10.721	0.0228	0.213
nC₁₅	11.322	11.310	11.318	11.330	11.326	11.322	11.331	11.326	11.315	11.319	11.322	0.0063	0.056
nC₁₆	14.663	14.650	14.652	14.657	14.656	14.663	14.669	14.655	14.653	14.656	14.657	0.0055	0.038
nC₁₇	13.100	13.083	13.095	13.074	13.077	13.080	13.089	13.071	13.095	13.101	13.088	0.0101	0.084
nC₁₈	10.858	10.856	10.858	10.848	10.848	10.856	10.840	10.837	10.848	10.852	10.850	0.0071	0.065
nC₁₉	9.558	9.579	9.576	9.564	9.546	9.585	9.555	9.547	9.570	9.567	9.564	0.0114	0.119
nC₂₀	5.436	5.452	5.454	5.463	5.434	5.459	5.436	5.434	5.437	5.446	5.451	0.0121	0.222
nC₂₁	0.999	1.003	1.000	1.007	1.006	1.009	0.998	1.007	1.004	1.005	1.004	0.0036	0.359

RETENTION TIME, SECONDS

PEAK NO.	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	Run6	Run7	Run8	Run9	Run10	MEAN	σ ABS.	σ Rel(%) Coeff. of Variation
nC₁₁	259	259	259	259	260	258	259	259	259	259	259	0.447	0.173
nC₁₂	363	363	363	363	363	362	363	363	363	362	363	0.447	0.123
nC₁₃	472	472	472	473	473	472	472	477	472	472	472	0.447	0.095
nC₁₄	578	577	578	579	578	578	578	578	578	578	578	0.447	0.077
nC₁₅	681	681	682	682	682	681	681	681	682	681	681.5	0.500	0.073
nC₁₆	780	780	781	782	781	781	781	781	781	781	781	0.548	0.070
nC₁₇	874	874	875	876	875	875	875	875	875	875	875	0.548	0.063
nC₁₈	964	964	965	965	964	965	964	965	965	965	964.6	0.490	0.051
nC₁₉	1132	1132	1133	1134	1133	1133	1133	1133	1133	1133	1132	0.548	0.048
nC₂₀	1285	1285	1285	1286	1285	1286	1286	1285	1286	1286	1285.6	0.510	0.040
nC₂₁	1629	1628	1628	1630	1629	1630	1629	1627	1627	1628	1628.5	1.025	0.063

U.D.C.　543. 3. 087: 614. 777: 628. 19

解　説

堀場水質モニタリングシステムの概要

遠藤　治郎 *

まえがき

生産と生活の過程で形成され，環境の同化・吸収の限界を越えて蓄積された廃棄物は，急速にわれわれの生活と健康とを阻害しつつある。これら廃棄物の蓄積の程度を知ることは，環境を維持するために欠くことができないことである。この場合，定められている測定項目は多種多様であるうえ，その測定方法も複雑なものが多い。しかも，測定はできる限り短い時間で行わなければならないことから，測定の自動化が各方面で強く要望されている。

このうち，水質項目の測定は，これまでかなり広い範囲にわたり自動化が試みられ，すでに実用に供されているものが少なくない。

これらは，次の3種に大別される。

1．水質モニター
2．総括的水質項目測定装置
3．個別イオン測定装置

1．水質モニター

水質モニターとは，水質をあらわす指標のうちで，最も一般的なものの幾つかを，同時に測定するものである。測定項目には，一般に，水温，pH，溶存酸素量および濁度が選ばれる。時に，これらに加えて，導電率，酸化還元電位差あるいはアンモニア・イオン濃度などが選ばれる場合もある。これら水質項目は，単独で意味をもつものは少なく，それぞれの間に密接な関連をもっている。

(1) 水　温

水温の異常な上昇あるいは下降は，水生生物の生活を阻害する。水温の異常による微小生物の死骸は，濁度を増加させ，透明度の減少をきたし，植物が水底に堆積するようになる。なお，温度の上昇は，すなわち，溶存酸素量(DO)の低下を意味するものである。

(2) pH

pHの異常な上昇あるいは下降も同様に水生生物の生活を阻害する。またたとえば，pHの上昇によって塩類が沈澱する結果，濁度を増して透明度が失われる。

(3) 溶存酸素量（DO）

溶存酸素量が水生生物と密接な関連のあることはいうまでもない。溶存酸素量が著しく減少すると，生物は死滅し，濁度を増し，悪臭を発するようになる。

(4) 濁　度

水中に浮遊する微細な粒子を濁度をもって表わす。濁度の増加は光の透過を妨げて，水中における合成反応が妨げられるほか，浮遊物質が凝集沈澱して堆積物ができ，水底の動植物の生活が阻害される。

1．1　設置形水質モニター

河川水などの試料は，ポンプによって汲上げられ，いくつかの測定槽に分配され，水温はサーミスタまたは白金抵抗体，pHはガラス電極，溶存酸素量はガルバニック酸素センサまたはポーラログラフィック酸素センサ，濁度は表面散乱式濁度計などによって測定される。**図1**に設置形水質モニターのフローシート，**図2**にその外観を示す。装置は3つの部分より成り，下部は測定槽とセンサを入れる検出部，中間は増幅器部，上部は記録計である。

設置形水質モニターは，校正と保守とが比較的に容易である一面，いくらかの欠点をもつことも否定できない。すなわち，試料がポンプによって汲上げられる結果，水温が外気温の影響によって変化し，また，ポンプによって加えられる正または負の圧力によって溶存酸素量が変り，さらに，試料の夾雑物を除くために取付けられるフィルタがしばしば閉塞を起すことがある，などである。

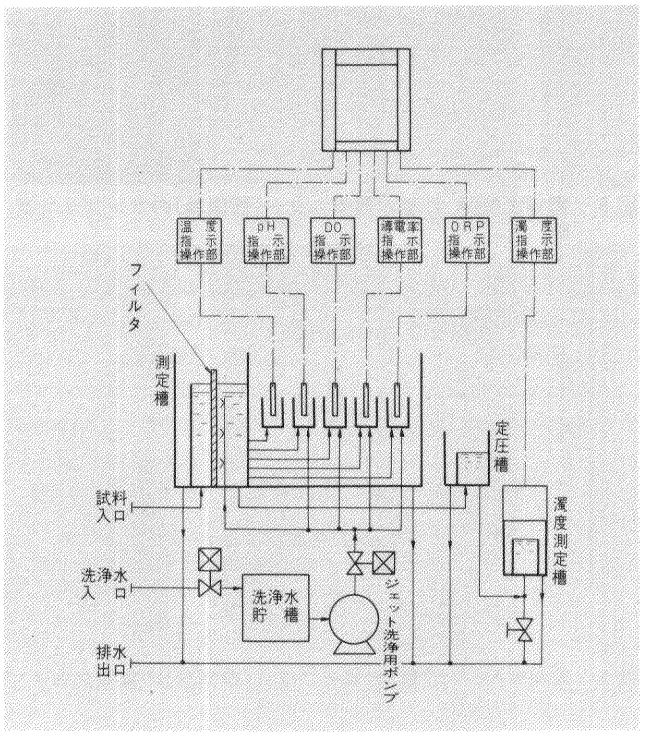


図1　堀場WARA-22形 水質モニターのフローシート

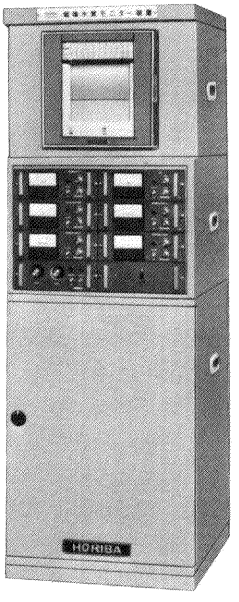


図2
堀場WARA-22形水質モニター
(設置形)

*（株）堀場製作所 計測装置部 副部長 医博

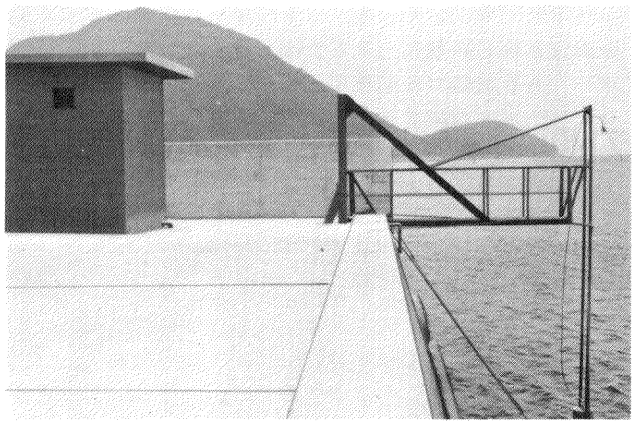


図3　堀場WARA-22形水質モニター(設置形)のサンプリング例

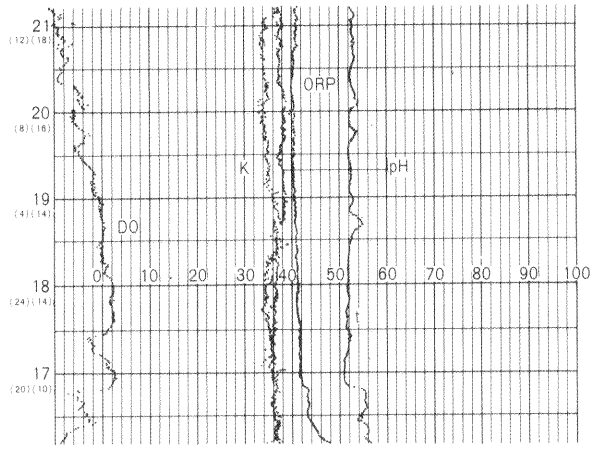


図4　堀場WARA-22形水質モニター(設置形)の実測例

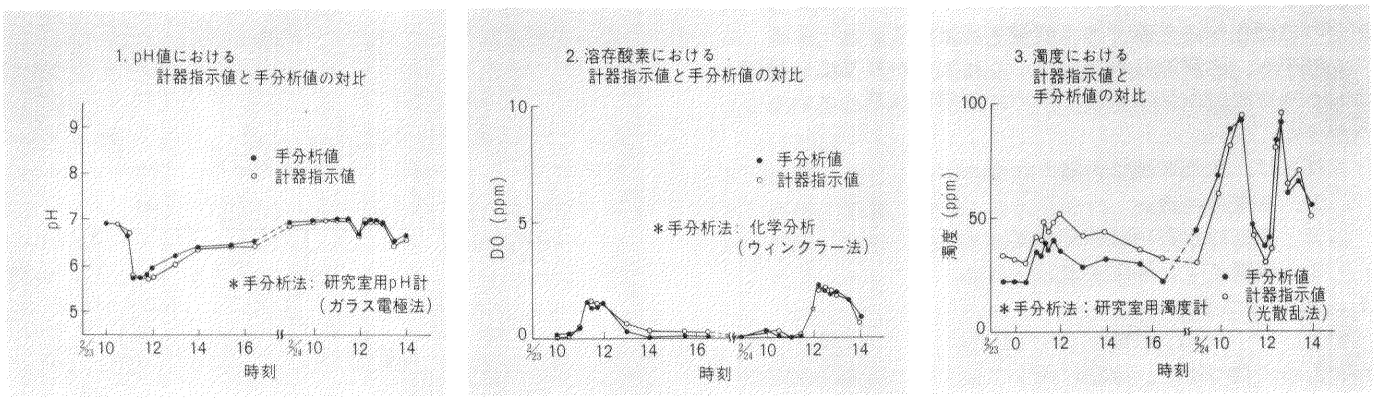


図5　堀場WARA-22形 水質モニター(設置形)の実測値および手分析置との比較

そこで，水温の変化を少しでも防ぐために配管に断熱材を施し，また，フィルタの閉塞を防ぐため超音波洗じょうを用いることがある。しかし，著者らが荒川で試みた結果では，フィルタに一定間隔でジェット洗じょうを施すほうが，超音波洗じょうよりもむしろ効果が大きい。

図3に海域からの試料採取の例を，**図4**には，水質モニターによる実測例を示す。また，**図5**に水質モニターによる測定値と，同時に行われた手分析値との比較を示す。

1．2　ブイ形水質モニター

図6に示されるブイの先端には，水温，pH，溶存酸素量，導電率および酸化還元電位差を測定するセンサーがそれぞれ装着されており，また，ブイの中空部分には増幅器，上端には点滅灯が取付けられている。出力ケーブルは約100mまで延長することができて，地上の切換器と記録計とに接続されている。

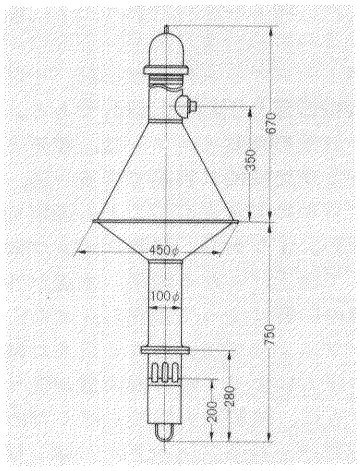


図6　堀場WARA-1形水質モニター(ブイ形)外形寸法図

ブイ形水質モニターによる測定では，設置形水質モニターの場合のような水温や溶存酸素量の値の変化はみられないが，較正と保守の面でやや劣ることは否めない。

表1に，設置形およびブイ形水質モニターの仕様を示す。

表1　水質モニター仕様

項目 ＼ 形式		設置形WARA-22	ブイ形WARA-1
測定範囲	pH	2～12	2～12
	DO	0～20ppm	0～20ppm
	導電率	100～10,000μ℧/cm	100～10,000μ℧/cm
	濁度	0～100ppm	なし
	ORP	−1,000～+1,000mV	−1,000～+1,000mV
	温度	0～40℃	0～40℃
設置場所		屋内	水中
電源		AC 100V	AC 100V

1．3　酸素センサ

pH，導電率あるいは酸化還元電位差測定のためのセンサには，さほどの問題はない。溶存酸素酸素量のセンサには，一般に，ガルバニックセンサまたはポーラログラフィックセンサが用いられる。いずれも，アノード，カソード，電極内部液およびこれらを包む高分子隔膜がその主な部分で，**図7**にその構造の概要を示す。これらのセンサの応答速度や安定性は，金属極の材質・面積に関連することはいうまでもないが，高分子隔膜の材質（**図8**）膜厚（**図9**）および

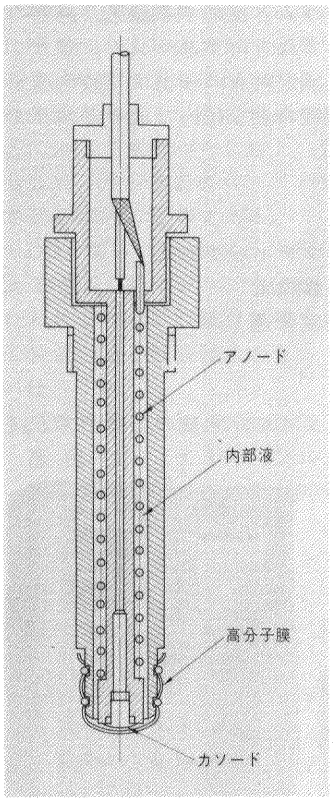


図7　酸素センサの構造

高分子隔膜表面における被検液の流速(図10)なども同時に考慮されなければならない。

2．総括的水質項目測定装置

あらゆる水質を普遍的に表わそうとする試みは，かなり古くから行われてきている。代表的なものには，生物化学的酸素要求量(BOD)と化学的酸素要求量(COD)，ならびにこれらの変法がある。また近年これらに加えて全有機炭素量(TOC)の測定が行われようとしている。

2．1　BOD測定装置

BOD(生物化学的酸素要求量)とは，細菌を主とする微生物が十分な酸素の存在のもとに有機物を摂取し，これを酸化して，無機塩と炭酸ガスにするまでに消費される酸素量(ppm)で，通常5日間の値をもって表わす。水質を普遍的に表わす指標として，最も重要なものとされてきた。

BOD測定の経過において，何回かにわたって再曝気を行えば，有利にこれが行われることは以前から知られている。この原理の模式が図11に示されている。

この原理に基き，酸素電極を併用するBOD測定装置を図12に，また，その検出の主部分であるターンテーブルを上から見た模様を図13に示す。

ターンテーブルには12個のフラン瓶が置かれる。いま，1つのフラン瓶がステーションFの下に至ると，Fは下降してフラン瓶の栓を取去る。ステーションのアームは60°回転して，アームGが下降し，その先端の酸素センサーがフラン瓶内容の溶存酸素量を測定する。次に，アームが60°回転し，Hが下降して，フラン瓶内に空気を吹込む。そののち，アームは60°ずつ逆転して，順次，再び溶存酸素量を測定し，フラン瓶に栓を施し，ターンテーブルが回って次のサンプルの測定に移る。装置は，この操作を設定された任意の4～12時間間隔で繰返し，5日間にわたってその指示を記録し続けるものである。

図14にこの装置による5日間BODの測定値と，Winkler法によって測定した値との比較の一例を示す。また，図15には，同一試料を5つに分画して本装置で同時に測定した

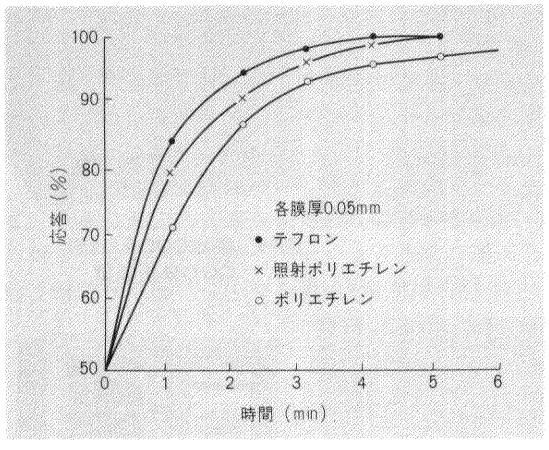


図8　酸素センサの出力
(1)膜材質の影響

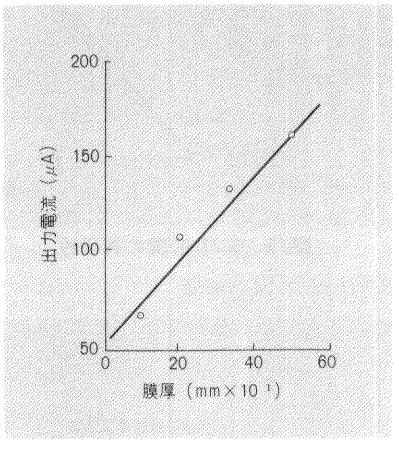


図9　酸素センサの出力
(2)膜厚の影響

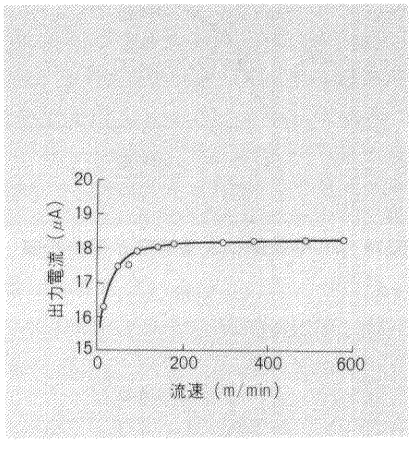


図10　酸素センサの出力
(3)流速の影響

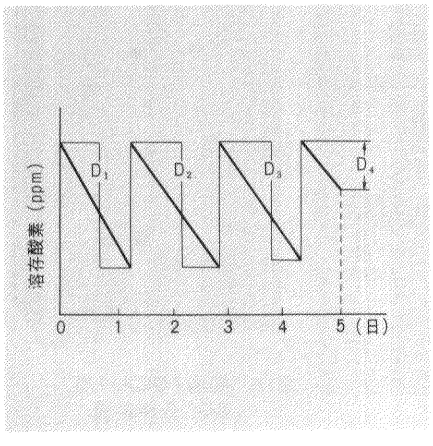


図8　再曝気法の原理

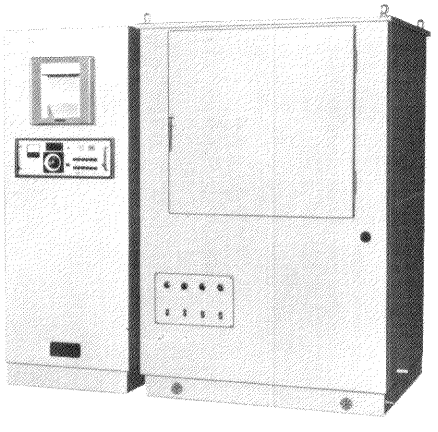


図12　堀場BODA-1形 BOD測定装置

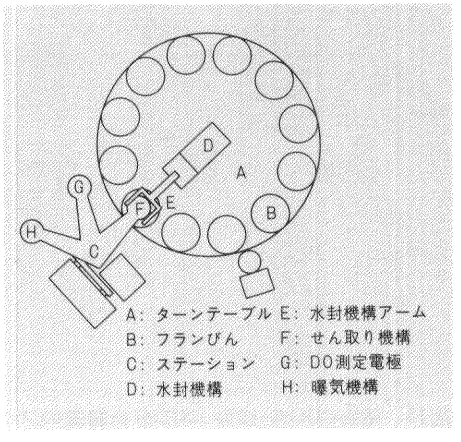


図13　BODA-1 ターンテーブル

場合の再現性を示すものが示されている。

2．2　COD測定装置

COD(化学的酸素要求量）とは，水中の酸化物，すなわち無機性の亜酸化物および有機酸を，化学的に酸化するのに要する酸素量（ppm）をいう。BODに次いで，水質を普遍的に表わす指標として用いられている。BODとCODの相関は，しばしば論じられるところであるが，ある場合には相関の見出されることはあっても，本質的には相関があるとはいえないと考えられる。

CODの測定には，過マンガン酸カリウムによる方法と，重クロム酸カリウムによる方法とがあり，これらによって求められた値には，わずかに差が認められる。

図16に過マンガン酸カリウム法によるCOD測定装置，**図17**にそのフローシートを示す。

試料は設定された間隔で一定量が採取され，これに定量の硫酸と過マンガン酸カリウムが加えられる。これを沸騰水中に30分間保ち，試料中の被酸化性物質を過マンガン酸カリウムで酸化する。これに定量のシュウ酸ナトリウムを加えると，過マンガン酸カリウムと反応する結果，過剰のシュウ酸ナトリウムが残る。これを再び過マンガン酸カリウムで滴定するものである。滴定終点の検出は，酸化還元電位差によっている。この装置の主な仕様は次のとおりである。

仕　　様

測定範囲	0～50ppm
操作方法	全自動ニューマティック方式
測定周期	1～9時間任意設定
試薬補給	1時間毎の測定で週1回
表　　示	バーグラフ

2．3　TOC測定装置

近年，水中の全有機物量によって，水質の指標とする試みが行われ，この目的で，全有機炭素測定が実用化されている。**図18**にこの装置の外観，**図19**にはそのフローシートを示す。

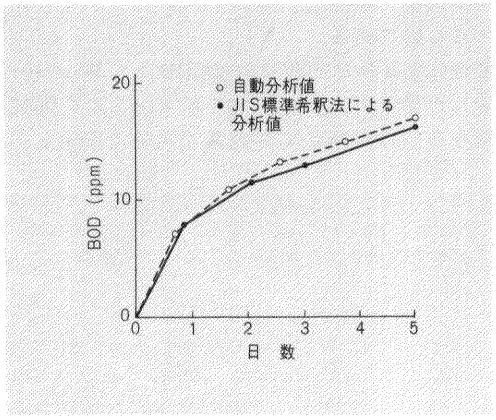


図14　BOD装置による成績と手分析値

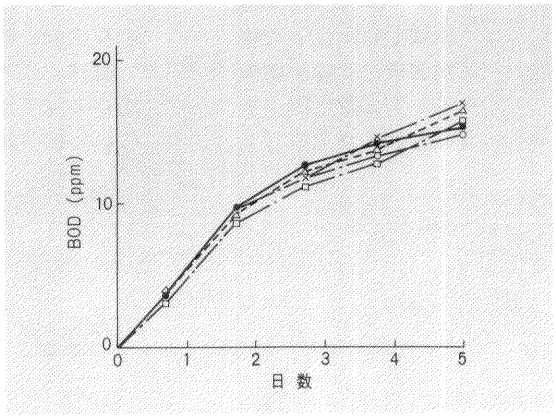


図15　BOD装置の再現性

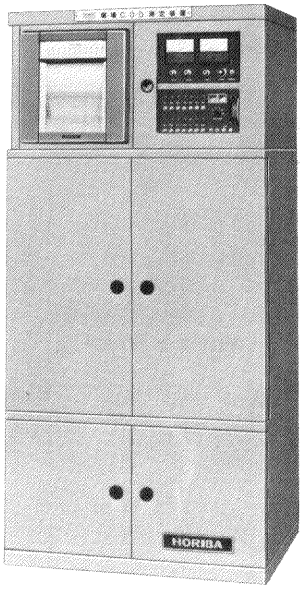


図16　堀場CODA-12形 COD分析装置

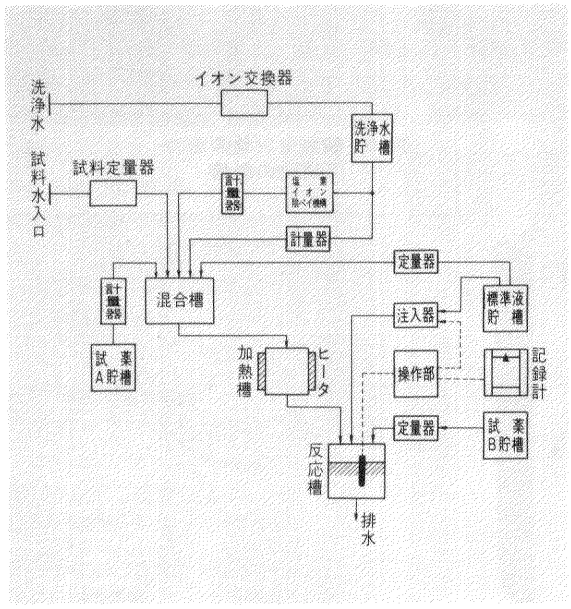


図17　堀場CODA-12形 COD分析装置のフローシート

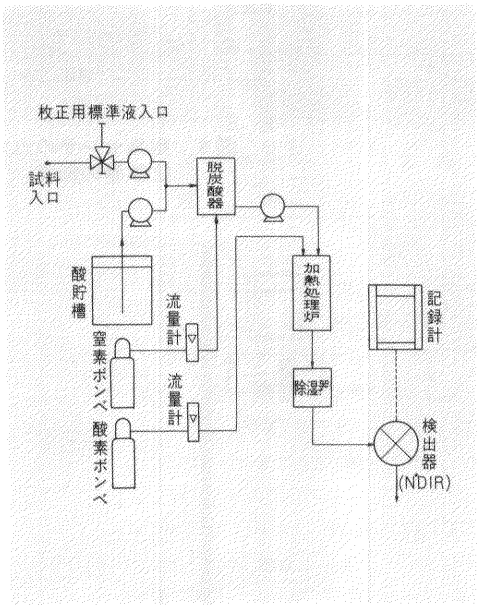


図19　堀場TOCA-1形 TOC分析計フローシート

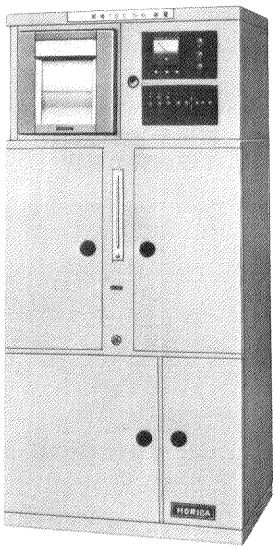


図18　堀場TOCA-1形 TOC分析装置

試料水は定流量ポンプによって，酸溶液と連続的に一定比率で混合され，次いで窒素ガスを通じて，試料水中の炭酸を炭酸ガスとして除去する。その後，定流量ポンプによって酸素ガスとともに燃焼炉に導かれ，有機炭素は酸化反応によって炭酸ガスに変えられる。この炭酸ガス濃度を非分散形赤外分析計によって測定することにより，全有機炭素量を求めるものである。

BOD測定には通常5日間を要し，また，COD測定には約1時間を要するのに対して，TOC測定はわずか数分間で行われるために，注目に値する測定方法とされている。この装置の主な仕様は次のとおりである。

仕　様

測定範囲	0～50ppmC
再現性	±3％（フルスケール）
応答速度	5～10分（90％）

3．個別イオン測定装置

すでに述べた測定装置はあらゆる水系に共通する内容のものであるが，以下に述べるものは，ある特定の水系に限って検出される特定の成分に関するものである。

3．1　シアン分析計

シアン・イオンは　メッキ工業，写真工業，金属精練工業などの廃水などに含まれ，極めて強い毒性を有するために，きびしく規制されている。

図20に，チオシアン酸第2水銀を用いる吸光光度法によるシアン・イオン分析計のフローシートを示す。

採取された一定量の試料液に緩衝混合液を添加し，pHを一定に保って蒸留を行う。留出分をアルカリ溶液に捕集し，発色液と試薬とを加えて，黄赤色の呈色を460mμの波長で検出することによって，シアン・イオン濃度を測定するものである。

一般に，吸光光度法では，種々の成分がセル窓に付着して，次第に測定の正確さが失われ場合が多いが，この装置は絞りを自動的に開閉し，ゼロ点と感度の補正を自動的に行う機構が取付けて，セル窓の汚れの影響を防いでいる。

3．2　クロム分析計

クロム・イオンは，メッキ工業，鉄鋼工業などの廃水に含まれる。環境基準の人の健康に関する値として，6価クロム0.05ppm以下と定められ，また，排水基準では全クロムとして2ppm以下と定められている。

著者らが開発したクロム分析計は，ジフェニルカルバジド法による吸光光度測定を自動化したもので，6価クロムと全クロムを交互に分析するものである。**図21**に，そのフローシートを示す。

試料の一定量を発色槽へ送り，これに試薬（A）を加えてから加熱槽へ送る。これに試薬（B）を加えてから，約10分間加熱する。試料中の3価クロムは酸化されて6価クロムになる。一方，加熱されている間に，さらに一定量の試料が発色槽に送られ，試薬（A）と発色液とが加えられてから光度計へ送られて，6価クロムとして検出される。また，さきに加熱された混合液には，さらに試薬（C）が加えられたのちに，発色槽で発色が行われ，光度計へ送られて全クロムとして検出される。この装置の主な仕様は次のとおりである。

仕　様

測定範囲	0～3ppm Cr^{+6}	二重目盛
	0～3ppm 全Cr	
測定周期	1～6時間任意設定	
再現性	±5％フルスケール	

3．3　イオン電極

いわゆるイオン電極とは，溶液中のある特定イオンの濃度（活量）に選択的に感応する膜電極の一種をいう。イオン電極は取扱いが容易で，応答速度が速く，連続測定が可能であることなど，優れた性能をもっている。しかし，一方では他のいくつかのイオンの妨害を受け，またあるものは一度高濃度の溶液に浸してしまうと，機能が回復しにくくなるなどの欠点をもっている。**表2**に代表的なイオン電極の特性を示す。また，**図22**には一つの例として，シアン電極に対するpHの影響が示されている。

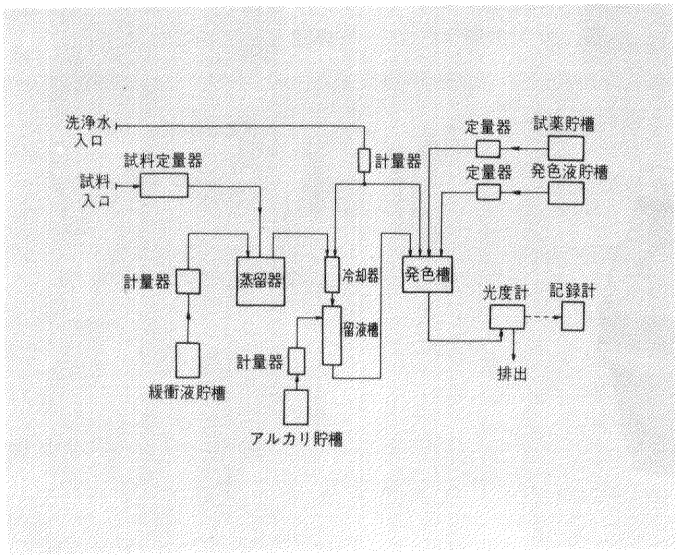


図20　CYIA-12形 シアン分析計フローシート

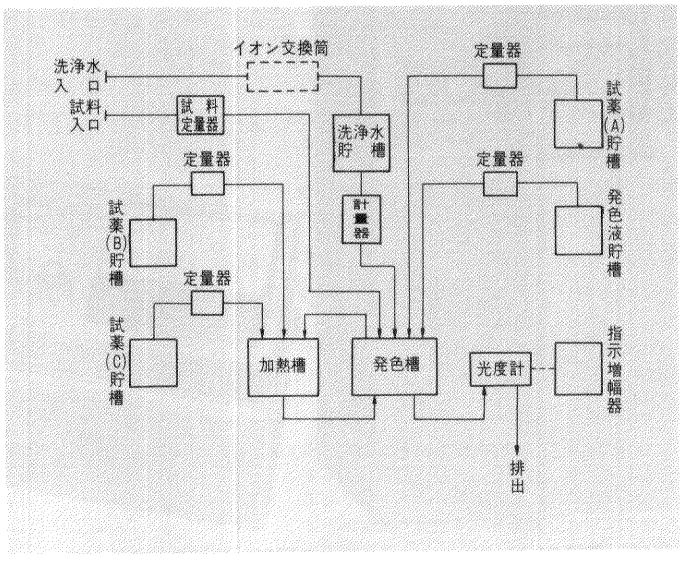


図21　CRIA-21形 クロム分析計フローシート

表2　堀場イオン電極の特性

対象電極	塩素イオン	臭素イオン	ヨウ素イオン	イオウイオン	シアンイオン	銅イオン	ナトリウムイオン	カドミウムイオン
測定範囲	$1-5\ 10^{5}$mol	$1\sim10^{-5}$mol	$10^{-1}\sim10^{-7}$mol	$1\sim10^{-5}$mol	$10^{-1}\sim5\times10^{-6}$mol	$10^{-1}\sim10^{-6}$mol	$1\sim10^{-4}$mol	$10^{-1}\sim10^{-6}$mol
pH範囲	3～11	1.5～11.5	2～11					
使用温度	0～50°C	0～50°C	0～50°C	0～50°C	0～50°C	0～50°C	0～60°C	0～50°C
内部抵抗	10kΩ以下	10kΩ以下	10kΩ以下	10kΩ以下	10kΩ以下	10kΩ以下	12MΩ以下	10kΩ以下
応答時間(1)	2秒以内	2秒以内	30秒以内	1分以内	30秒以内	30秒以内		30秒以内
選択係数(2)	NO_3^-, F^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}, HCO_3^-: 1,000 MnO_4^-: 0.1 $S_2O_3^{--}$: 不可 S^{--}, Br^-, I^-	SO_4^{--}, F^-, NO_3^-: 1,000 Cl^-, PO_4^{---}: 100 MnO_4^-: 1 $S_2O_3^{--}$: 0.001 I^-, S^{--}, CN^-: 不可	Cl^-, F^-, PO_4^{---}, SO_4^{--}: 10,000 Br^-: 1,000 NO_3^-: 100 $S_2O_3^{--}$: 10 MnO_4^-, S^{--}, CN^-: 不可	NO_3^-, Br^-: 10,000 I^-, F^-, Cl^-, PO_4^{---}, SO_4^{--}: 1,000 $S_2O_3^{--}$: 10 CN^-: 不可	SO_4^{--}, Cl^-, F^-, Br^-, NO_3^-, HCO_3^-: 1,000 $S_2O_3^{--}$: 1 I^-: 0.1 S^{--}, MnO_4^-: 不可	Zn^{++}, Mg^{++}, NH_4^+: 10,000 Ni^{++}, Na^+: 1,000 Fe^{+++}: 0.1	Ca^{++}, Ba^{++}: 500 NH_4^+: 20 Li^+: 10 K^+: 0.001 H^+	Mg^{++} K^+ 10,0000 NH_4^+ Zn^{++} 10,000 Ni^{++} 1,000 Cr^{+++} 100 Fe^{++} 1 Pb^{++} 0.1 Cu^{++} 不可

注 (1) 応答時間は，溶液をかくはんしている状態で，10^{-4}mol/lのイオン濃度に段階的変化を与えた場合に99%応答に達するまでの時間である。
(2) 選択係数は，測定対象イオン濃度(mol/l)に対する共存イオン種の限界濃度(mol/l)を比率で示したもので，1,000とは共存イオンが測定イオンの1,000倍まで許容され，不可とは固定応答膜が化学変化するものである。

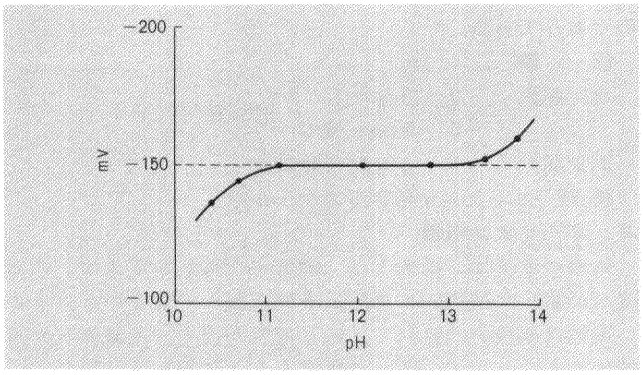


図22　シアン電極へのpH影響

3．4　シアン・モニター

シアン電極を用いて，シアン濃度を連続的に検出・記録する装置で，**図23**にその外観が示されている。すでに述べたように，シアン電極はpHの影響を受けるので，定量ポンプによって，アルカリ溶液を試料に添加し，pHをコントロールしながら測定が行われる。

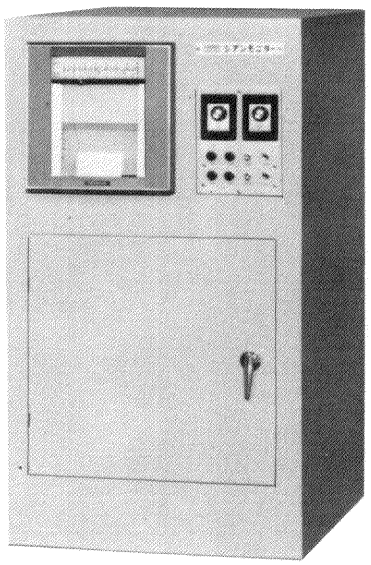


図23　堀場CYIA-20
シアンモニター

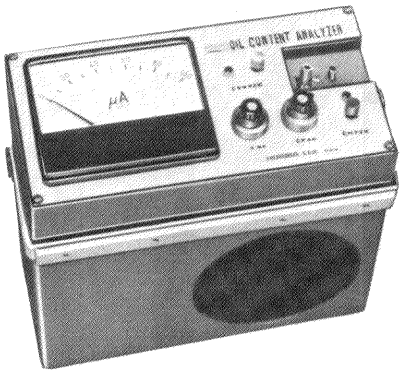


図24　堀場OCMA-100
油分濃度計

3．5　油分濃度計

四塩化炭素に抽出された試料中の油分を非分散形赤外分析計によって検出するもので，**図24**にその外観，**図25**にA，BおよびC重油の赤外線領域における吸収が，四塩化炭素のそれと比較して示されている。これからわかるように，約3.5μの波長で，A，BおよびC重油共通の吸収を示し，しかも四塩化炭素に吸収の見られないことから，この波長のよく用い得ることがわかる。

以上は，水質項目を測定するために自動化された分析計の概要である。従来の，工業プラントの分析のための自動化機器には，多くの場合，熟練した取扱者が期待できたために，その保守や取扱いにある程度の複雑さがあっても許されるような面もあった。しかし，水質分析計の場合には，必ずしも熟練者が期待し得るとは限らないので，分析機器を提供する側としては，かなり思い切った配慮を行わなければならない。また，サンプリングに関して，従来とはまた違った断面をもっているが，これらの問題は，ここ当分の間，分析機器メーカーの課題として残されよう。

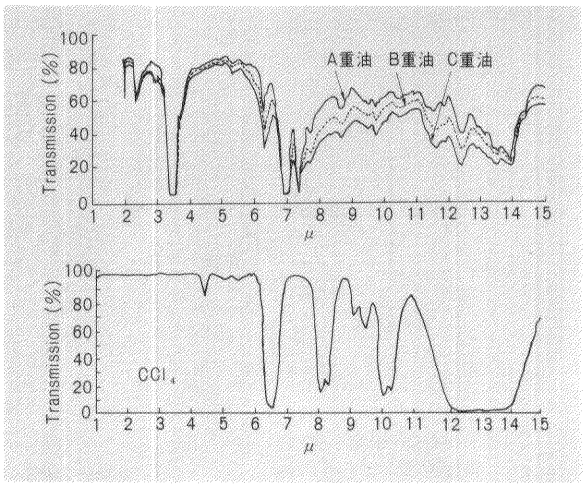


図25　油分と四塩化炭素の赤外吸収

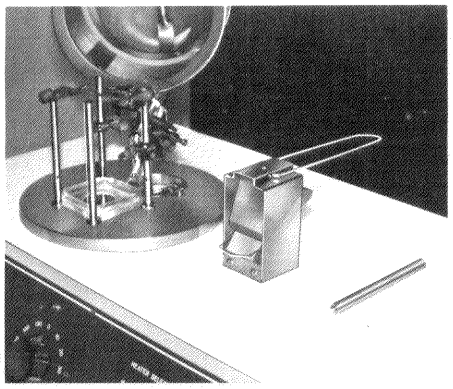
新製品紹介

既納の日立真空蒸着装置を利用して手軽にフリージングレプリカが作製できる

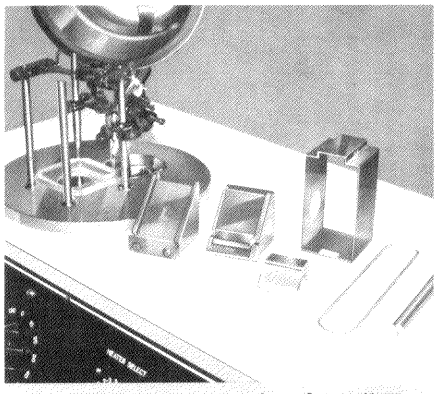
HFZ-1形　日立フリーズレプリカ装置

このたび，日立では京都大学医学部・西占教授のご指導により，生物試料や有機試料などの凍結破面レプリカを作る装置を開発しました。この装置は，従来のものに比べて，極めて簡単で，かつ安価な装置であるにもかかわらず，精度のよいレプリカが得られるのが特長です。

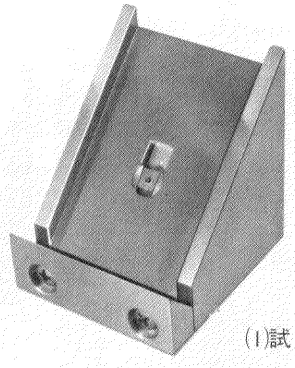
フリーズレプリカには，凍結破面に直ちにシャドー金属とカーボンとを蒸着して作るフリーズフラクチャレプリカと，試料温度を−100℃付近に保ち，破面から水分を蒸発させてエッチングしてからレプリカを作るフリーズエッチングレプリカとがあります。HFZ-1形日立フリーズレプリカ装置（以下「HFZ-1形」といいます）は，前者のフリーズフラクチャレプリカ用ですが，このHFZ-1形にフリーズエッチングユニット（FE-1）を追加するとフリーズエッチングレプリカ装置にもなります。



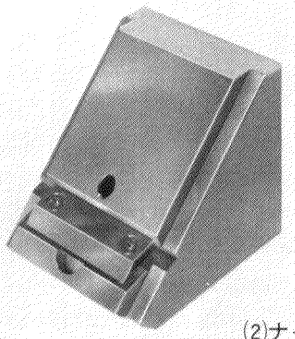
HFZ-1形 日立フリーズレプリカ装置に試料をセットした状態



HFZ-1形 日立フリーズレプリカ装置の主要部品（真空蒸着装置はHUS-4形）



(1)試料台



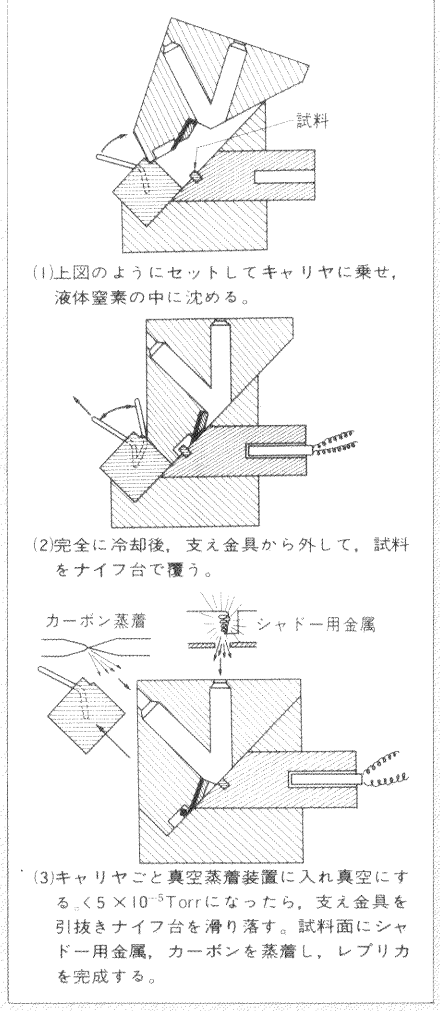
(2)ナイフ台

図1　HFZ-1形 日立フリーズレプリカ装置本体

図1にHFZ-1形の主体となる部分を示します。(1)は試料台で，中央の小さな穴に試料を差込みます。試料ホルダは取外し自由です。(2)のナイフ台は片刃の安全カミソリをナイフとして使用します。このナイフ台には斜面中央にやや大きい穴が見えますが，外の2つの面からこの部分に向って2つの穴があけられており，試料に蒸着する金属やカーボン粒子が通過します。

フリーズレプリカ装置の原理は，この2つの金属ブロックの熱容量を利用して，大気中で試料を含む全体を液体窒素で冷却し，真空蒸着装置の中にセットして真空が1×10^{-5}Torr以下に達したところでナイフ台を滑り落し，ギロチン式に試料を切断します。ナイフ台が滑り降りたところが蒸着位置で，試料の切断面と蒸着用の穴とが一致します。ブロック全体の温度は，大気中で液体窒素の温度（−190℃）に冷却後，真空中に入れてから数時間にわたり，−130℃以下に保たれますので，この間には全く液体窒素の補給の必要がなく，ゆっくりと切断，蒸着の作業ができます。

図2に試料作製手順の説明図を，また，**図3**にフリーズフラクチャレプリカの撮影例，**図4**にフリーズエッチングレプリカの撮影例を示します。



(1)上図のようにセットしてキャリヤに乗せ，液体窒素の中に沈める。

(2)完全に冷却後，支え金具から外して，試料をナイフ台で覆う。

(3)キャリヤごと真空蒸着装置に入れ真空にする。$<5\times10^{-5}$Torrになったら，支え金具を引抜きナイフ台を滑り落す。試料面にシャドー用金属，カーボンを蒸着し，レプリカを完成する。

図2　試料作成手順

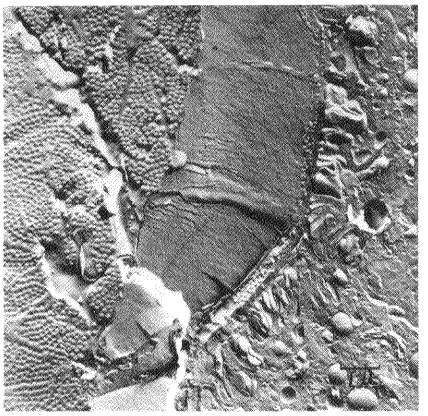


図3 フリーズフラクチャ像 ネズミの腎臓 細尿管細胞と血管

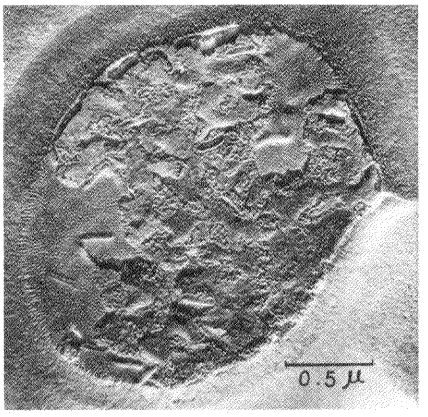


図4 フリーズエッチング像 酵母菌 (Saccharomyces cerevisiae)

■特　長

1．この装置は試料の取付，冷却などの操作を大気中で行い，迅速に，ほぼ瞬間的に試料を凍結させますから，氷の結晶の生長が少なく，正確なレプリカができます。

2．大きな金属ブロックの熱容量を利用していますので，真空中では長時間−130℃以下の温度に保たれ，途中で液体窒素を補給する必要が全くありません。

3．試料は冷却された金属ブロックで取巻かれた形になりますので，真空中の有機ガスによる汚染は全く生じません。

4．試料は，試料ホルダに取付けたまま液体フレオンまたは液体窒素の中に投入して瞬間的に凍結させ，蒸着後は直ちに大気中に取出して室温に戻せるなど，操作が単純，迅速で，スピーディに凍結レプリカができます。

5．HFZ-1形にエッチングユニットFZ-1形を追加するだけで直ちにフリーズエッチング装置になり，蒸着装置には何等改造の必要がありません。お手もちの日立蒸着装置をそのまま利用できます。

■HFZ-1形の構成

1．試料台……1個
（試料ホルダ3コ付き）
2．ナイフ台……1個
3．支え金具……1個
4．キャリヤ(ハンドル付き)……1個
5．ベース(アクリル製)……1個
6．カバー……1個
7．液化フレオン容器……1個
8．同上　支え板……1枚
9．スティック……1本
10．カーボン用ターミナル……2対
11．片刃安全カミソリ刃(シック製)……5枚

■FE-1形エッチングユニットの構成

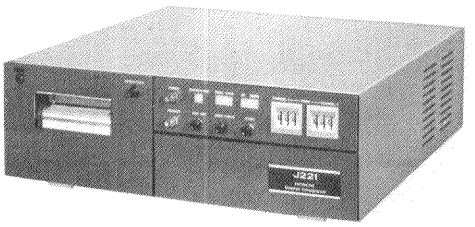
1．ヒーター，サーモカップル付き試料支持部品……1個
2．4極ターミナル付き補助真空室……1個
3．電源コントロール（加熱冷却用共通電源）……1台
4．補助ターミナルロッド……4本
5．ベース……1個
6．支え金具外し用フック……1個

■お客様に用意していただくもの

1．魔法ビン（内径12cm，深さ15cm以上のもので，液体窒素温度に耐える良質なもの）……1個
2．剥離液(家庭用漂白剤，“花王ハイター）……1本
3．生理食塩水(20ccアンプル入り)……1ダース
4．シャーレまたは時計皿……数個
5．注射器(20cc程度)……1個
6．注射器(1.5〜2mmφ)（先端を鋭利に研磨したもの)…1本
7．ピンセット(歯科用・大形)…1本
8．軍手（−100℃以下の部品を扱うので危険防止用に使用）……1組
9．液体窒素……5 l

J221形　日立ディジタルインテグレータ

本器は，KLA-5形 日立アミノ酸分析計および034形 日立液体クロマトグラフ用に開発された高性能ディジタルインテグレータです。スタートの押しボタンスイッチを押すだけでスロープの検出，ベースラインのドリフト補正などをすべて自動的に処理し，吸光度に変換された各ピークの面積をリテンションタイムとともに内蔵のプリンタで自動的に打出します。また，アミノ酸分析計と組合せて，分析計のプログラムタイマによるスタート，ストップのリモート操作ができます。



■特　長

1．ベースライン補正範囲が広い（0〜0.2O.D)。また，スタート時に自動的にベースラインが補正され，スタート時の補正不足はありません。

2．スロープ検出感度が0.1μV/secと高く，ブロードなピークでも正確に積分されます。

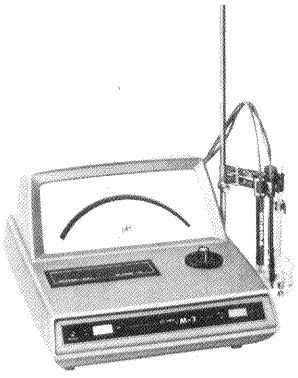
3．零調整が簡単にできます。

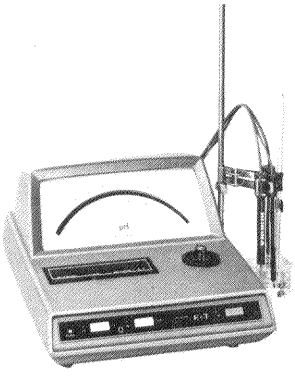
4．2つのタイマにより，入力の切換えができます。アミノ酸分析計に用いる場合，通常570nmピーク（チャネル1）のほかに，オキシプロリンとプロリンを440nmピーク（チャネル2）自動的に切換えられます。

■主な仕様

1．入　　力　0.1～10mV 2入力タイマ切替
2．入力インピーダンス　50kΩ以上
3．印字方式　プリンタ内蔵 ゼロブランキング方式
　チャネル番号　1ケタ
　リテンションタイム(min)　3ケタ
　積分値　6ケタ
　黒字印字
　ただし，オーバスケール，オーバフローの場合は，赤字印字。
4．出力端子付き
5．スロープ検出感度　0.1μV/sec Max.　4段切替
6．ベースライン補正
　補正範囲　0～0.2O.D
　遅延時間　1，40，80，120s 4段切換
　スレションドレベル　0.01O.D
7．直線性　±0.5% of 1.O.D(0～1.0O.D)
　±3% of 2.O.D(1.0～2.0O.D)
8．再現性　±0.5%
9．使用温度範囲　0～40℃(相対湿度 85%以下)
10．電源　AC 100V±10V 50/60Hz
11．外形寸法　430(幅)×490(奥行)×133(高さ)

日立-堀場新形pHメータ《7シリーズ》
M-7形/標準形 F-7形/精密級 F-7<SS>形/超精密級


M-7形


F-7形


F-7<SS>形

化学者の皆さまのご信頼にこたえて，日立-堀場が新形pHメータ《7(セブン)シリーズ》を開発しました。

流麗なラインと静かなカラー，傾斜した見やすい大形指示計，現代ラボに映える印象的なフォルムなど，人間工学的な面から追究しました。計器ケース内の気密性も抜群です。

フロントパネルは操作性がよく，ソフトタッチの電子スイッチが使いやすくレイアウトされています。

較正ダイアルはダッシュボードに収納され，また，FET＋ICの直流直結増幅器はスイッチONと同時に測定できるハイレスポンスで，高精度で安定な指示を提供します。

2.7kgという軽量で，測定後はスタンドアップもOKです。また，持運びに便利なグリップ付きなど，《7(セブン)シリーズ》はご使用になるみなさまのご意見を十分にとり入れたアイデア設計です。

日立-堀場 pHメータ《7シリーズ》仕様表

形式	M-7	F-7	F-7〈SS〉
測定方式	ガラス電極法　メータ直読式		
pH測定範囲	標準目盛 pH 0～14 最小目盛 0.1pH	標準目盛 pH 0～14 拡大目盛 pH－1～15における任意の2pH 最小目盛 0.02pH	標準目盛 pH 0～14 拡大目盛 pH－0.5～14.5における任意の1pH 最小目盛 0.01pH
mV測定範囲	標準目盛 0～±700mV (零点移動による 0～+1,400mV，0～－1,400mV) 最小目盛 10mV	標準目盛 0～±1,400mV 拡大目盛 0～±800mVにおける任意の200mV 最小目盛 2mV	標準目盛 0～±1,400mV 拡大目盛 0～±750mVにおける任意の100mV 最小目盛 1mV
指示計	目盛長 170mm（ミラー付き）		
温度補償	補償範囲 0～100℃，補償方式 手動および自動温度補償方式 いずれも可能		
精度	±0.03pH ±5mV	±0.03pH ±5mV(標準目盛のとき) ±0.01pH ±1mV(拡大目盛のとき)	±0.03pH ±5mV(標準目盛のとき) ±0.005pH 0.5mV(拡大目盛のとき)
記録計出力	電圧出力 0～±5mV(微調整可) 電流出力 0～±1.4mV(最大負荷抵抗 約750Ω)　いずれもpH 7のとき出力＝0		
電源	AC 100V±10% 50～60Hz(共用) 消費電力 約3VA	AC 100V±10% 50～60Hz(共用) 消費電力 約6VA	
増幅方式	TWIN MOS FET＋Tr ICによる直流直結増幅方式		
切換スイッチ	pH↔mV READ↔STANDBY　電子スイッチ　AUTO↔MANU・メカニカルスイッチ DISPLACE・ロータリ EXP.↔NOR.・電子スイッチ(F-7.F-7〈SS〉のみ) ースイッチ		
ケース	プラスチック製（ABS樹脂）		
重量	約2.7kg		

包装材料の酸素の透過率を迅速，かつ高感度に測定する クローメトリック検出器を用いた

MoCon Ox-Tran 100形 自動酸素透過率測定装置

最近，製薬，食品工業の分野では，包装材料の酸素ガスの透過が問題となっており，その透過率の測定法が大きな関心をもって検討されています。これは，酸素が包装材料を透過して，包装された商品を酸化（または呼吸）させて変質の原因となることがあるので，適切な包装材料の選択が大きな問題となっているためです。

このほど，日製産業㈱では，米国のModern Control Inc(Mocon)と総代理店契約を結び，包装材料の酸素の透過率を迅速かつ高感度で測定するOX-TRAN 100形 自動酸素透過率測定装置の取扱いを開始いたしました。

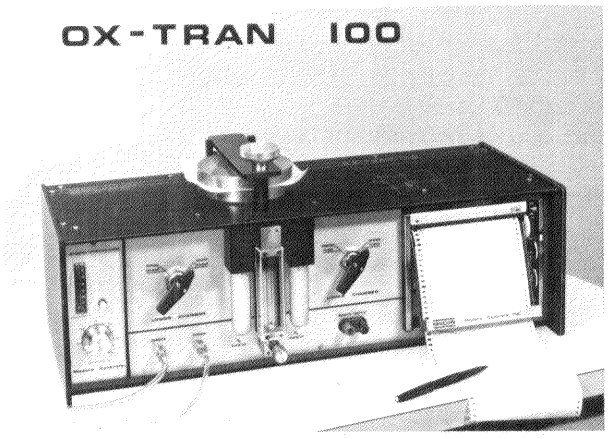
従来，包装材料の酸素透過率測定には，dayを測定単位とするほど長い時間を必要としましたが，OX-TRAN 100によって，Minuteを測定単位とすればよいほどに短縮されるようになりました。OX-TRAN 100には，検知器として独特の酸素反応セルが取付けられており，これは測定系に水分または他のガスが混入していても，酸素に対してだけppbオーダーの感度を示します

OX-TRAN 100のデータは，米国規準のASTM D-1434の方法による理想的な条件下の測定データに一致します。

標準的な測定では，最小量0.05cc/100in²/24h(0.775cc/m²/24h)以下，また，最大量5,000cc/100in²/24h(77,500cc/m²/24h)までの酸素透過率の検知能力があり，設定条件がよければ，0.01cc/100in²/24h(0.155cc/m²/24h)までの検知が可能です。

■特　長

1．検知器は酸素だけに反応し，水分を含んだり，または他のガスが混入していても測定には何ら影響がありません。
2．ある湿度下での測定が可能です。従来の方法では，水分がある状態では酸素透過率の測定は不可能でしたが，OX-TRAN100ではパッケージの中のようなある相対湿度の環境下でも測定が可能です。このことは，試料の片面が湿っていても，反対側が乾いていれば測定が可能ということにもなります。
3．数10分間程度の迅速測定が可能です。従来のLinde Cell法，Dow Cell法，GC法，MS法などの方法よりも大幅に測定時間が短縮されました。
4．温度設定条件の下でのデータが容易に得られます。
5．差圧方式を採用していませんから，複雑な付属装置が不要です。
6．ピンホールの検出が迅速にできます。
7．ppbオーダの高感度をもっています。
8．酸素透過率の均衡状態が観察できます。
9．測定値は，キャリヤガスの流量の影響を受けません。
10．試料は薄いフィルムばかりでなく，50milまでの厚さの試料が拡散セルにセットできます（1 mil＝0.0254mm）。
11．記録計上で酸素透過率が直読できます。



■用　途

合成フィルム，フォイル，ラミネート，コーエクストルージョン，接着剤，メンブレインなどの材料について，次のような広い用途をもっています。

1．フレキシブルな試料または固いプラスチック試料の酸素透過率測定
2．ピンホールの検出
3．酸素しゃ断物質についての種々の相対湿度の影響の観察
4．酸素透過率の温度に対する変化の記録
5．コーエクストルージョンとラミネートに関する適当なしゃ断材の組合せの選択
6．他のガス中で酸素の透過率が受ける影響の研究
7．滲透率特性の研究
8．包装材料メーカーにおける各種の研究，開発
9．食品，薬品メーカーにおける品質管理
10．生化学メンブレーンの迅速測定
11．ゴムその他のフレキシブル材料の測定
12．ダンボール箱および紙のコーティング厚の品質管理
13．拡散係数および溶解度の測定

表1　試料挿入から透過率平衡までの標準測定時間

1.5mil Pliofilm(Goodyear)	50 min.
1.0 mil Mylar(duPont)	40 min
4.0 mil LOPAC(Monsanto)	105 min
1.0 mil Cellophane(FMC)	40 min
2.0 mil PE(Norchem)	30 min
0.6 mil Saran(Dow)	30 min
12 mil Barex (Standard Oil of Ohio)	180 min
16 mil PVDC Coated Boxboard (Green Bay Packaging)	10 min

Note: 1 mil＝0.0254

《編集後記》

■本号の巻頭言は，広島大学　山本勇麓先生にお願致しました。尚，次号は，東京医科歯科大学　水平敏知先生にお願しております。
■本号の解説では，堀場製作所の水質モニタリングシステムについてご紹介致しました。
■本H.S.I.NEWSへの，未発表または既発表の報文の御投稿を歓迎致します。その際は，日製産業株式会社，精機企画室　または最寄りの弊社営業所宛御連絡下さい。

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
April, 1972, Vol. 15 No. 2
昭和47年4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