THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JUNE 1972
VOL. 15 NO. 3

目　次

巻　頭　言

U.D.C. 576.31.086.3:543.4.08

細胞学の新しい動向と分析機器

水平敏知*

1665年，ローバート・フークが凸レンズ1個で簡単な顕微鏡を作り，細胞学への扉を開いて以来300年，多くの立派な研究者たちの業績に支えられて細胞学は生命研究への重要な糸口を提供して来た。この細胞学が最近著しい発展を遂げたが，その原因の1つが細胞を生きたまま観察できる位相差顕微鏡の発明(Zernike)であり，一方の雄が電子顕微鏡の細胞学への利用であったことは明白である。この事実は，細胞学の研究発展には研究に使用される機器が極めて重要であることを示している。ことに電子顕微鏡の利用により，細胞学的所見の判読が高分子レベルに引上げられたために，光学顕微鏡の時代には細胞学は“形態学”として扱われていたものが，単に“形態”のみで所見を考えるにはあまりにも像の上に精細な情報が満ちあふれている。すなわち，電顕像の判読には，生化学的，生理学的，物理的あるいは化学的知識を必要とするようになり，もはや細胞学は形態学ではなくなってきたともいえる。今までは，生化学や生理学的研究と細胞学との間には谷が深すぎて，話がすぐには通じにくい点も多かったが，今や生化学的研究で細胞をすりつぶし，細胞構成成分の分画を種々の段階での（超）遠心分画として生化学的な検索を行なうばかりでなく，それぞれの分画を電子顕微鏡的に直接観察し，またそれらと一般細胞内での構造との相関を調べることが必要不可欠な研究法となり，細胞学者も，生化学者または生理学者も同じ問題を共に検討するようになった。

すでにのべたように，細胞学的研究法も今や使用し得るあらゆる分析機器を利用し，あらゆる角度から立体的に細胞を眺める必要がある。細胞の生理機能を形態に結びつけて研究しようとするためには，一方では細胞構成に関与している各種元素の精細な分析データを基礎的に必要とするであろう。まず原子吸光によるNa,K,Caなどの定量が行なわれよう。しかし，このデータのままでは分布と細胞の形態との相関は全く知るよしもないので，何とか細胞内の元素分析を形態と結びつけ，しかもこれを電子顕微鏡のレベルで行ない，細胞の生理機能と形態との相関の理解の資料としようと考えるのも当然の成り行きといえる。

われわれの研究室では以前から先ず無機化学の微量定性分析法を細胞化学的研究法の手法として利用し，Na^+，K^+，Ca^{++}，Cl^- などの細胞内分布と機能との相関を研究してきた。しかし，これらの研究法では，Cl^-，Na^+ などを単独に沈殿物としてとらえることは先ず不可能であることが次第に明らかとなってきた。例えば，Cl^-イオンの検出に細胞の固定液の中にAg^+イオンを加えておくと，AgClの沈殿を生じ，電子顕微鏡でこの沈殿を直接検出するという方法を用いるが，細胞内にはCl^-イオンのほかにCO_3，PO_4などのイオンも多量に存在し，Agイオンといずれも沈殿を生じ，電顕像のもとでそれらを区別することは不可能である。

*東京医科歯科大学 医学部教授，医博

そこで，われわれは切片を灰化処理した後に電子回折法で沈殿物を区別することを試みたが，生物切片については必ずしも容易なことではないことがわかった。厚目の切片を作り，1つはイオンマイクロアナライザー(IMA)で，他は走査形電子顕微鏡に装着したX線マイクロアナライザー(XMA)により生物試料の元素分析を試みた。IMAは細胞を構成する元素を精細に分析してみごとな所見を示したが，残念なことに目下のところ像が得られないため，“比較検討”程度の価値しかないが，今後像の改善が実現するとこれも有力な細胞の分析機器となり得るだろう。ところで，0.5～2μの切片をLiF, C, などのよく研磨した表面に貼り，走査形電子顕微鏡で二次あるいは反射電子線を用いて細胞の像を得ることに成功するとともに，この像は重金属塩による電子染色効果のあること，ベース材の原子番号が大きくなるにつれて像が得にくくなり，また特性X線もノイズから分離しにくくなること，結果としてベース材としては像を得るにも，特性X線を得るにも原子番号の小さいLiF, またはC（カーボン棒）がよいこと，ベース材なしでは像も特性X線も得られなくなることなど多くのデータを得た。さらに最近，われわれは0.5～2μのエポン樹脂包埋の生物切片，数μの凍結乾燥切片を用い，透過形走査電子顕微鏡でよい像を得ることに成功し，同時にこの切片からも透過像の上にオーバラップしてCl, Na, K, Ca, Sb, Ag などの特性X線の検出，線分析による特性X線の強度分布曲線，特性X線像などを得ることに成功した。この際，切片を単にグリッド・メッシュに貼っただけでは全く特性X線を得ることはできないが，われわれの基礎実験データの教えるところに従い，1,000Å前後のカーボン膜の上に切片を貼ると，X線を明確にとり出し得ることも知った。これらの基礎実験を通し，以前われわれが行っていた微量定性分析的研究法を再検討したところ，Agイオンを用いたClイオン検出実験でも，細胞核の中からは線分析法でAgとPの特性X線のピークがよく重なり，細胞質内ではClとAgのそれらがよく重なることを確かめ，同じような沈殿が電子顕微鏡像で見えても，一方は塩化銀，核の中はリン酸銀の沈殿であることが明らかにされた。同様に，Na^+の検出試薬として用いるアンチモン酸カリで，細胞質内には主としてアンチモンとナトリウム，核内では，アンチモンとカルシウムが沈殿していることが明らかにされた。しかし，これらの分析機器は実は生物学的応用にはむしろ不利な作りになっているので，分析性能の向上とともに，今後われわれ利用者とメーカーとが充分話し合い，よりよい装置へと発展することを望んでやまない。

一方，電子顕微鏡そのものも超高圧電子顕微鏡の厚い切片への利用，傾斜ステージの利用による立体観察，さらにフィールド・エミッション電顕による原子観察など，今後の細胞学への大きな期待が多くの新しい分析機器にかけられている。

最後に一言提言したいことは，研究もそれぞれの専門領域でますます細分化し，研究目的に沿った特殊な研究用機器の開発が期待されているが，率直にいって，非生物用に設計された機器を生物用に利用することには無理のあることが多く，また分析性能も期待ほどではない場合も多い。今後の新しい時代の研究に役立つ機器の開発には，専門家とメーカーとが一体になって利用価値の大きいものをつくる必要があるが，国家もまた，これらの開発に大いに力をかしてもらいたいものである。たまたま，米国では，国と研究者とメーカーとの三者共同の機器開発のための研究所のあることを知り羨望に耐えない。

報　文

U.D.C. 543.423.8:591.04.086.3

非分散X線検出器による超局所化学分析

大倉卓治*　高塩　稔**　渡部忠雄***

2・3の動物組織で，ムコ多糖の組織化学反応を試み，反応によって電子密性を増したと考えられる組織物象につき微小部X線分析を行ない，反応生成物に特有の元素が検出できるかどうか確かめた。

孵生4日の鶏胎角膜を2.5％グルタールアルデヒドで固定し，リン酸塩緩衝液でよく洗い，2.5％酢酸を通してから0.5％アルシアン青8GX(pH 2.5)で染め，後オスミウム化し，エポン包埋して超薄切片を作った。切片を電子染することなく透過電子鏡で観察すると，角膜上皮の内側のmesostromaには径が3-5nmの細糸が種々の方向に走り，その間に電子密でほとんど均質の物象が多量に存在するのがわかる（**図1a**と**1b**を比較！）。この埋塊で，上述の超薄切片に続く断面の二次電子像をSSM-2形日立走査電子顕微鏡で観察すると，**図4a**と**4d**に見られるように，角膜上皮とその内側のmesostromaを区別することができた。そこで走査電子鏡に非分散X線検出器（Kevex社製）を取付け（**図2**），X線分析を行った。埋塊からOsとCuの検出を試みるに先だち，実験に用いたアルシアン青8GXからCuが検出される条件を見つけるために，加速電圧20kVと10kVで測定を行った。加速電圧が20kVのときは，検体からCu-Kα線（8.047 Kev）が確認されたが，10kVのときには，Cuの特性X線は認められなかった（**図3a**および**3b**）。なお，試料電流はX線の検出感度と試料の損傷を考慮し，2×10^{-10}Aとした。

実際に標本を分析すると，予期されるように，角膜上皮とmesostromaからCu-Kα線とOs-Lα線（8.910Kev）が検出された。角膜上皮でも微弱ながらCu-Kα線が認められたが，mesostromaでの強度には遙かに及ばなかった（**図4b**と**4c**を比較！）。思うに，mesostromaでは細糸の間に存在する多量の母基物質がアルシアン青と強く結合

* 川崎医科大学 解剖学教室
** 岩手医科大学 電子顕微鏡室
*** 日立製作所 那珂工場

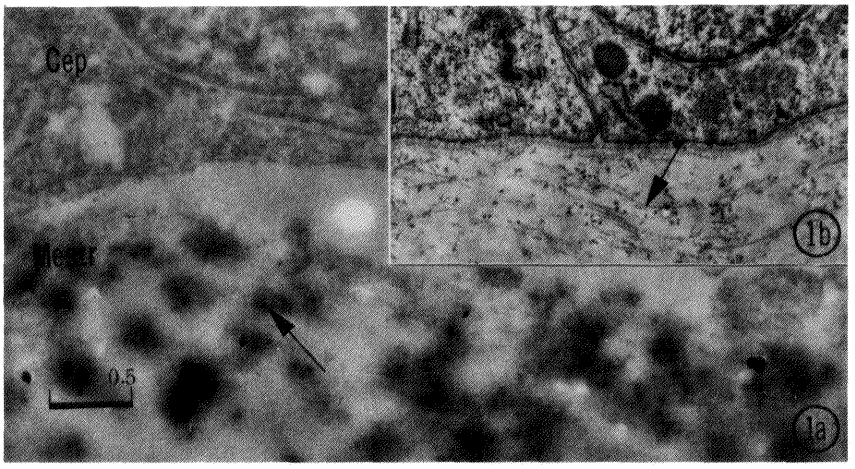


図1a　鶏胎角膜（アルシアン青染色）の電子像．Cep：角膜上皮，Mestr：mesostroma　×26,000
図1b　鶏胎角膜の電子像．×12,000
酢酸ウラニールとクエン酸鉛で電子染

図2　非分散X線検出器を装着したSSM-2形　日立走査電子顕微鏡

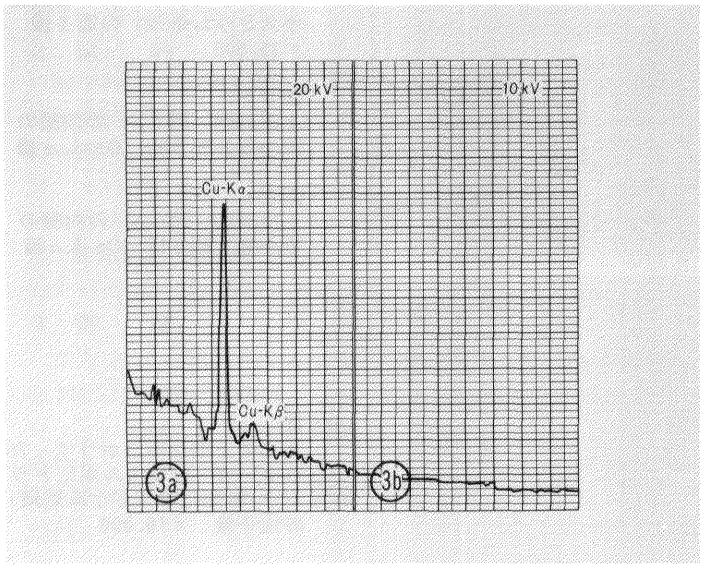


図3a　アルシアン青8GXのX線分析，Cu-Kα線　加速電圧：20kV
図3b　アルシアン青8GXのX線分析，Cu-Kα線　加速電圧：10kV

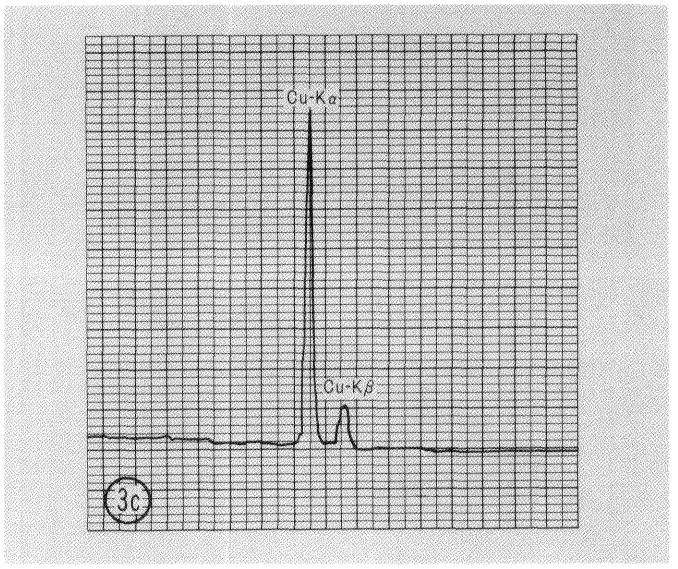


図3c　純銅のCu-Kα線とCu-Kβ線

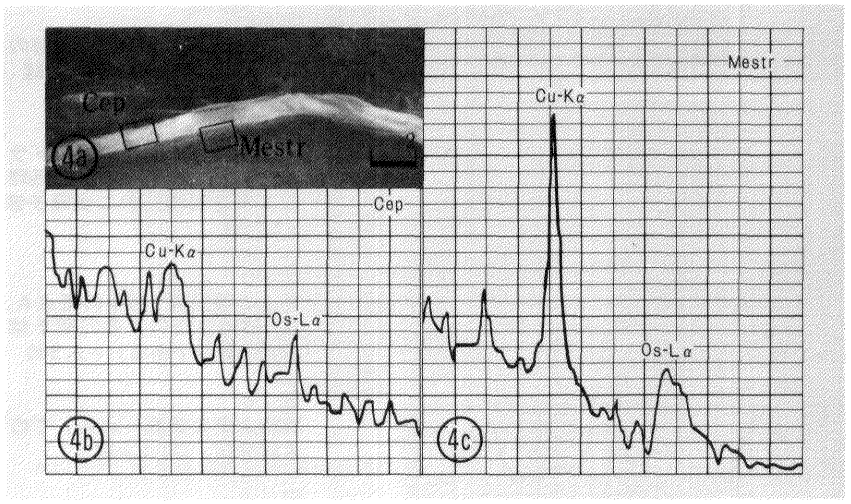


図4a　鶏胎角膜(アルシアン青染色，エポン包埋)の二次電子像　×2,600
図4b　角膜上皮（図4a）の微小部X線分析，Cu-Kα線
図4c　Mesostroma（図4a）の微小部X線分析，Cu-Kα線

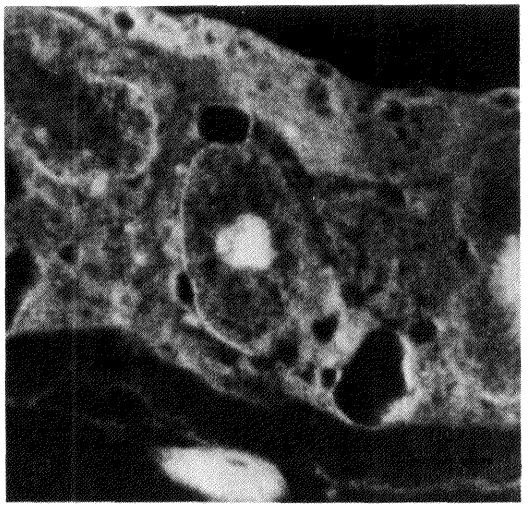


図4d　角膜切片（1μm）の二次電子像　×6,500

したために，この部位でCu-Kα線の強度が大となったのであろう。

他方，イエウサギの毛様体の小片をグルタールアルデヒドで固定し，脱アルデヒド処理したのち，1％過ヨード酸，1％チオカルボヒドラジドを経て四酸化オスミウム溶液（60°C）に置いた。包埋後に超薄切片を作り電子鏡検すると，**図5a**のように，毛様体上皮の胞体に散在し，グリコゲンを含むと思われる粒子が特に電子密性を増すことが知られた。過ヨード酸の代りにムコポリサッカリダーゼで処理して切片を作ると，上述の胞体内の粒子はほとんど現わされず，細胞頂部によく発達した細胞膜の褶入が電子密性を増した（**図6a**）。ここでも，走査電子顕微鏡で毛様体上皮の二次電子像を観察しながら，細胞の種々の部分を一定の面積（2×1.5μm）ごとにX線分析を行なった。その結果，過ヨード酸処理の標本では胞体の内部で（**図5c**），ムコポリサッカリダーゼ処理のものでは細胞表層でOs-Lα線の強度が大となった（**図6b**）。

ちなみに，ダイコクネズミの肺組織に上述のオスミウム黒法を試み，超薄切片で観察すると，肺胞上皮の表面が電子密性を増すのが目立つ。この埋塊の切断面で点分析法を試みたところ，**図7a～7d**に見られるように，約0.2μmφでの局所化学分析ができることが確かめられた。

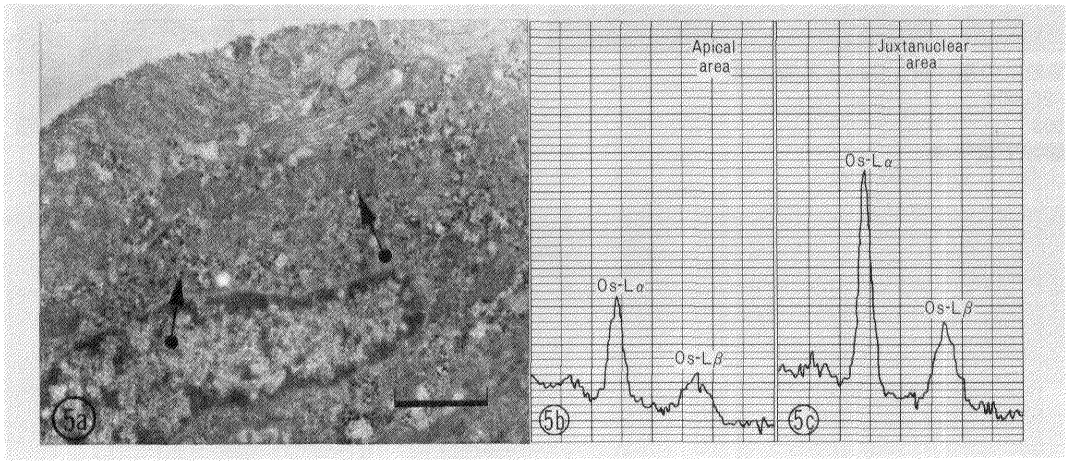


図5a
毛様体上皮（過ヨード酸・チオカルボヒドラジド・四酸化オスミウム処理）の電子像 ×15,000

図5b
上皮細胞（図5a）の頂部の微小部X線分析，Os-Lα線

図5c
上皮細胞（図5a）の内部の微小部X線分析，Os-Lα線

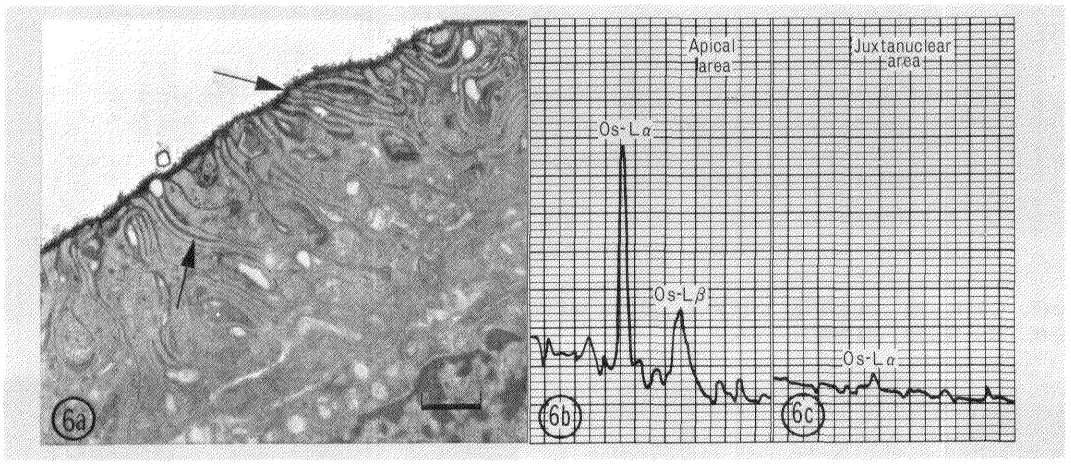


図6a
毛様体上皮（ムコポリサッカリダーゼ・チオカルボヒドラジド・四酸化オスミウム処理）の電子像 ×10,000

図6b
上皮細胞（図6a）の頂部の微小部X線分析，Os-Lα線

図6c
上皮細胞（図6a）の内部の微小部X線分析，Os-Lα線

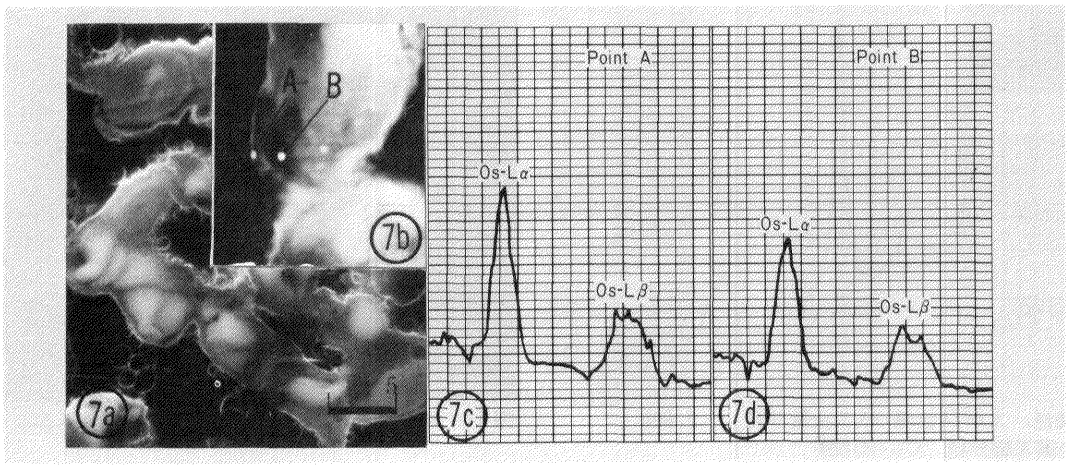


図7a
肺胞上皮（チオカルボヒドラジド・四酸化オスミウム処理しエポン包埋）の二次電子像 ×1,900

図7b
同上の強拡大（図中の斑点A，B，は点分析のための電子線照射の結果である）×3,300

図7c
肺胞上皮の表面（点A）でのX線分析，Os-Lα線

図7d
肺胞上皮の内部（点B）でのX線分析，Os-Lα線

U.D.C. 539.27：548.4：620.187.2/3

転位の高角度傾斜像から得られる二、三の所見

上野武夫*　赤堀　宏**　井村　徹***

1．緒　言

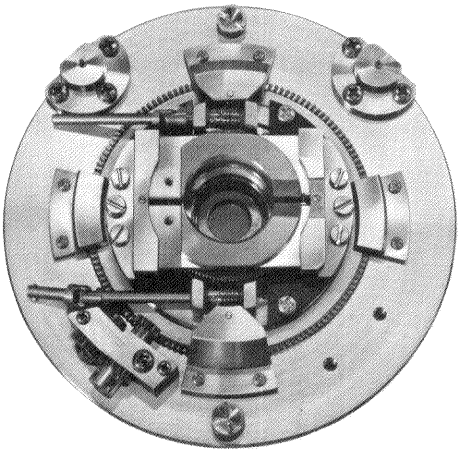
加工した結晶中のセル構造やそれの加熱で生じたサブグレインとか再結晶粒界における転位の構造を立体観察することは，金属，結晶関係の研究者の多くが望むことである。これら結晶の二次的構造のセル壁やサブグレイン境界は，転位の集合ないし網目で構成されていることが通常の写真でも観察されるが，それらは一般に二次元投影図であるので，三次元構造を把握し，構成する転位の性格（刃状ないしらせん成分の判定）を知ることは，結晶の二次的構造の実体をつかむうえで極めて有意義である。このほど，われわれはその目的のために高角度試料傾斜装置を用いてみたので，得られた像および二，三の所見について述べる。

2．試　料

純アルミニウムをたたいて約 0.2mmの薄板にし，約 400℃で焼鈍したものを，エタノール－過塩素酸－ブタノール混合液中にて15Vの電圧で電解研磨したものを用いた。なお，ループの観察に用いた試料は，焼入れしたあとほぼ同様の作成法により作成したもので，これは，九州大学工学部 美浦康宏 講師のご好意によりこの実験用に提供していただいた Al-Mg 合金である。

3．観　察

全方位40°の傾斜角をもつ HK-5形 高角度試料傾斜装置を HU-12形電子顕微鏡（以下，電子顕微境を「電顕」という）に装着し，加速電圧125kVで観察を行った。また，転位ループの見られる Al-Mg の観察は，HK-2A形 試料傾斜装置を HU-1000D形電顕に装着し，加速電圧 1,000kVで行った。

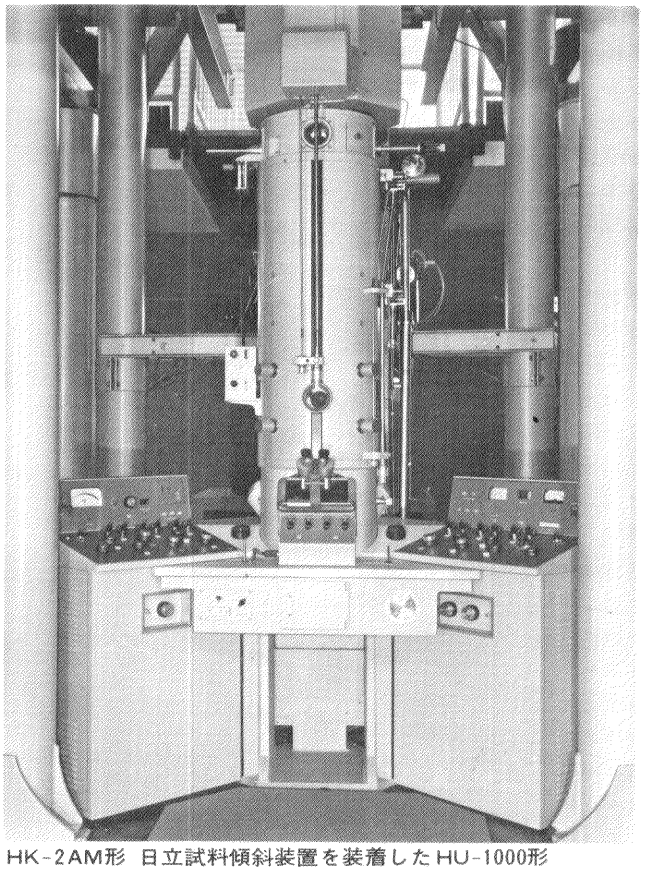


HK-5形 日立高角度試料傾斜装置微動皿

4．立体像の作成

井村　徹

図1および図2は，いずれも立体観察の例である。この種の試料は，立体像を形成する2枚の傾斜像を得る段階で苦労することが多い。実際，われわれも電子回折像を見ながら傾斜してみたが，所望の条件を得るのに長時間を要し，そのため転位のスリップを招き，対応のつかない像になってしまった経験がある。そこで，今回はまず，転位のみられる視野でできるだけ厚い部分を探してその像と回折像を撮影し，次に試料を10°，20°，30°，40°と傾斜させ，各傾斜角において方位角を変化させながら，種々の反射条件で透過電顕像と回折像を撮影し，多数の傾斜像の中から，傾斜角及び方位角が適当で，かつ同じ転位が撮影されている写真を選びだすことにした。このようにして撮影すると短い観察時間ですみ，試料の変化も最小限にとどめることができる。図1，図2はこの手法で得られた同一視野の異なった条件での立体観察例である。一方でコントラストを失っている転位はもう一方に現われ，この2つの立体像を組合せれば完全な転位網の三次元的構造がつかめる。（Tは傾斜角，Aは方位角を示す）



HK-2AM形 日立試料傾斜装置を装着したHU-1000形 日立超高圧電子顕微鏡

* 日立製作所 那珂工場 応用開発課
** 日立製作所 那珂工場 応用開発課 主任技師，工博
*** 名古屋大学 工学部 教授，理博

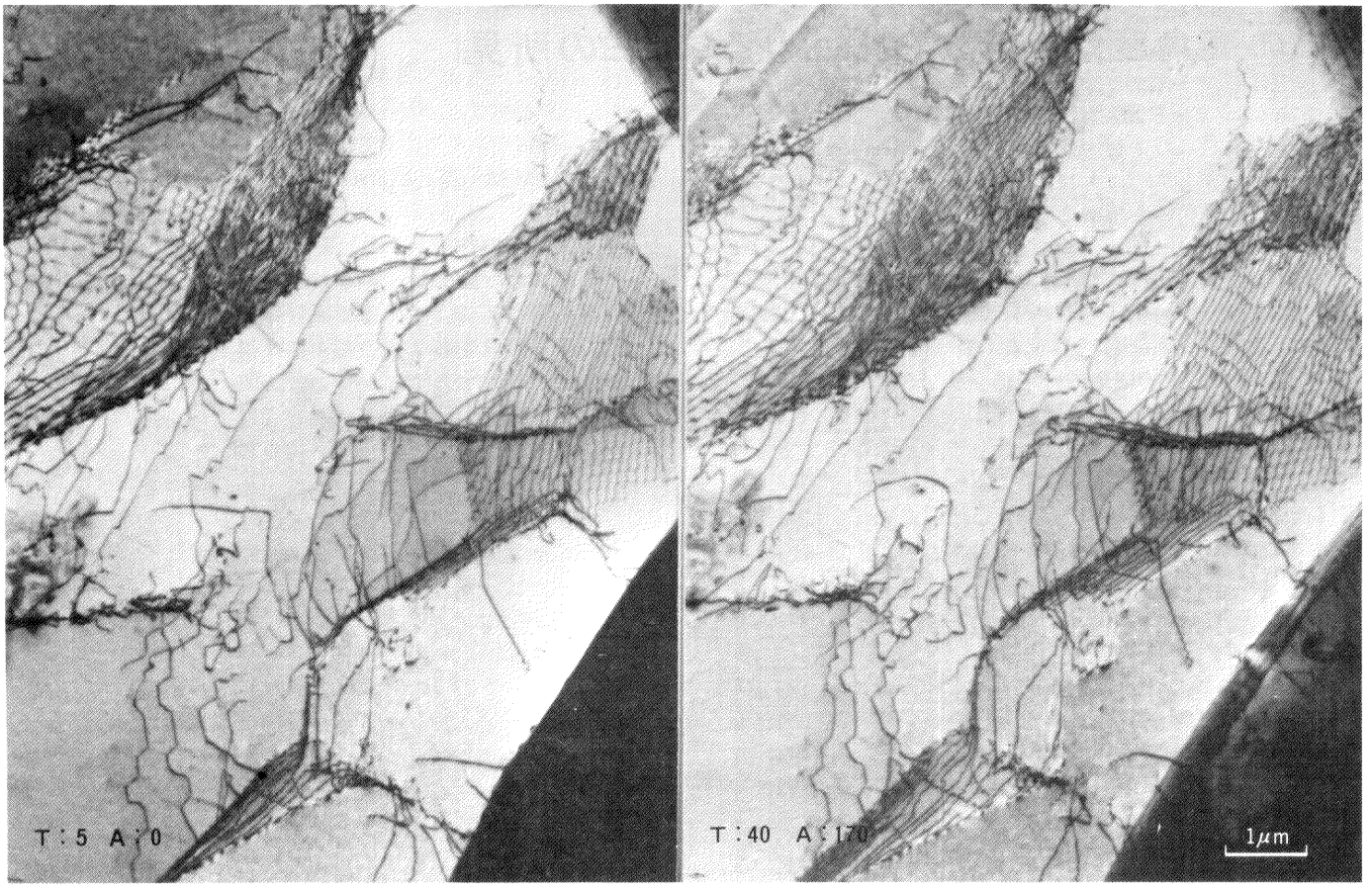


図1　純アルミニウムの転位網の立体観察例　(111) 面

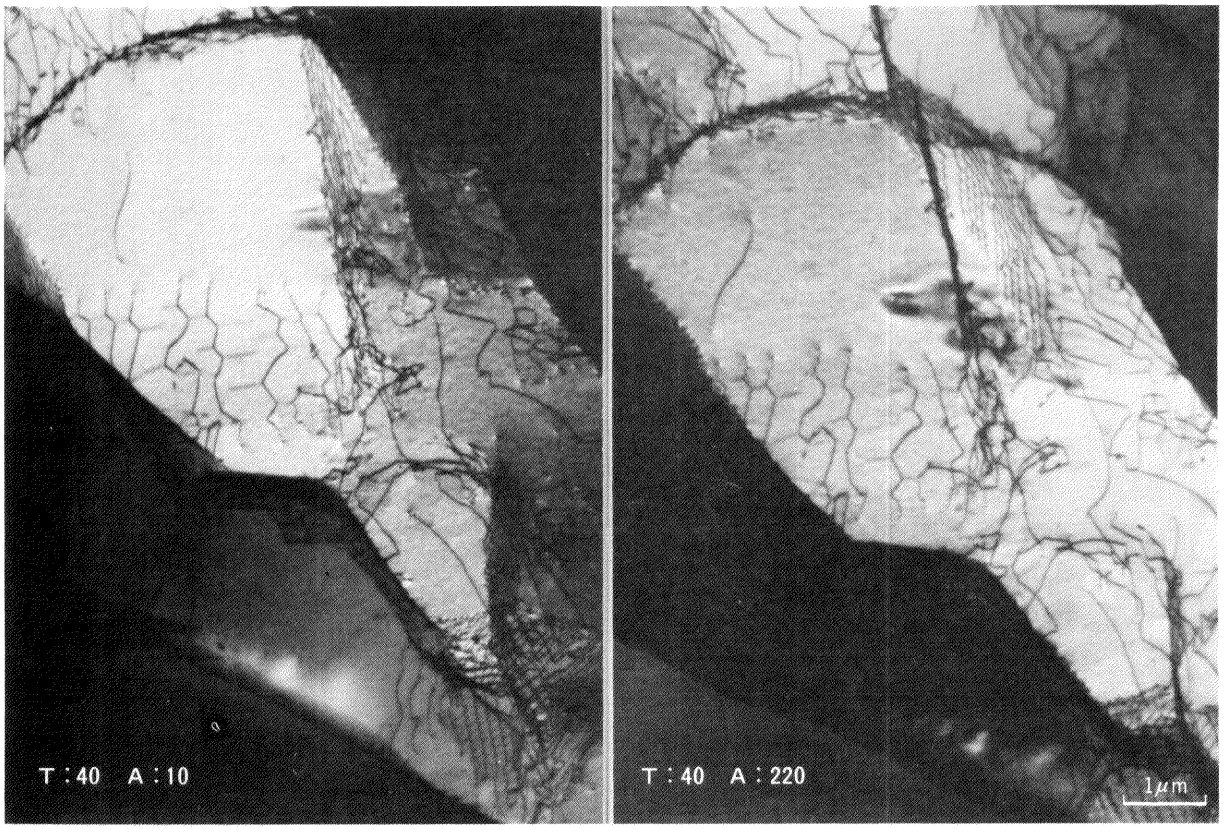


図2　図1と同一視野で異なった傾斜軸をもつ立体観察例

5．転位の性格の判定

転位の分布状態や密度を知るばかりでなくその性格を知ることは，転位構造の生因や役割をうかがい知るうえに必要なことで，こうした実験はだれしもが望むところである。しかし，一般に転位の性格を知ることは必ずしも容易でない。層状構造のグラファイトやモリブデナイトを劈開して作った膜試料では，観察される転位のほとんどが膜面に平行に乗っているので，Burgers Vectorの決定も比較的楽である。すなわち対象とする転位の像が見えなくなる条件 $\vec{g}\cdot\vec{b}=0$（$\vec{g}$は反射面の逆格子ベクトル，$\vec{b}$はBurgers Vector）の条件をみたす反射$\vec{g}$を一つ求めれば，$\vec{b}$はそれに直交するものとして容易に求めることができる。しかし，金属や合金では，一般に観察している転位が膜面に傾いて存在しており，その像の消える条件を一つ求めただけでは$\vec{b}$の乗っている面を求めることができるだけで，$\vec{b}$の方向を決めることはできない。このような場合には像の消える条件を2つ，つまり，$\vec{g}_1\cdot\vec{b}_1=0$，$\vec{g}_2\cdot\vec{b}_1=0$を求め，$[\vec{g}_1\times\vec{g}_2]$の方向として$\vec{b}_1$を求めるわけである。しかし，試料の初方位如何によっては，像の消える条件を2つ求めることは通常の傾斜ステージではむずかしく，性能のよい高角度傾斜ステージの利用が必要となる。

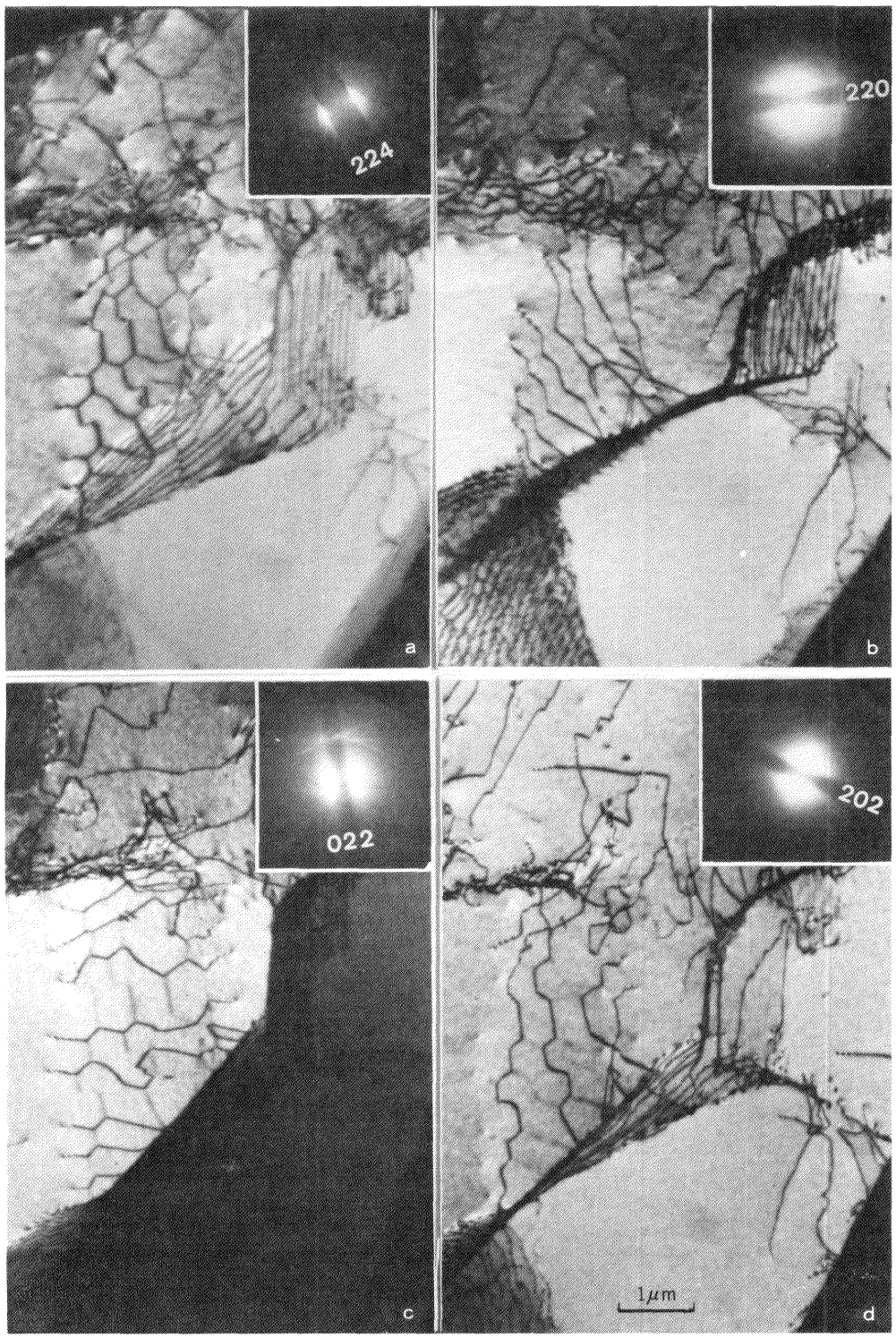
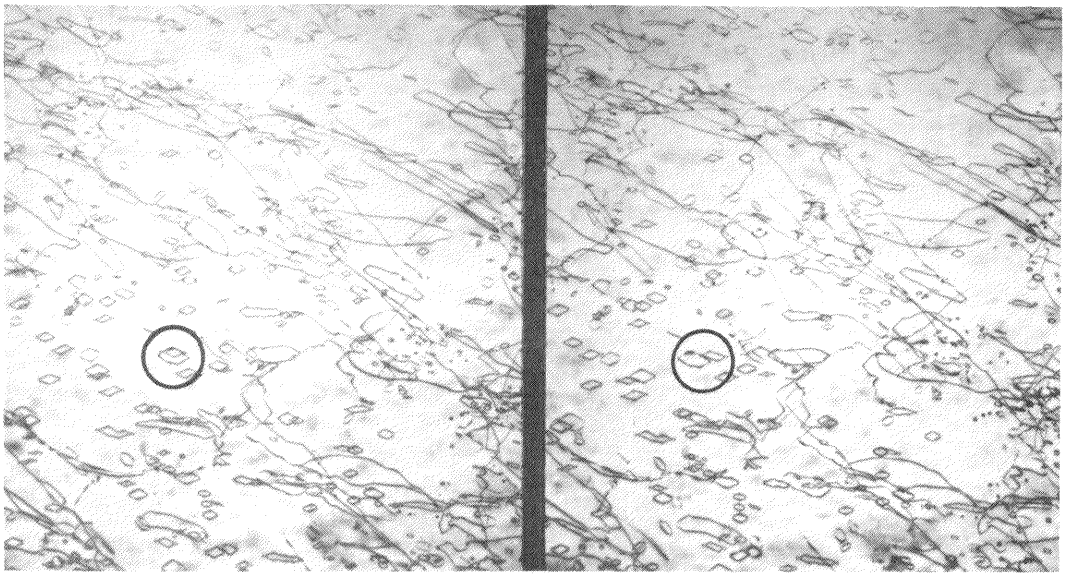
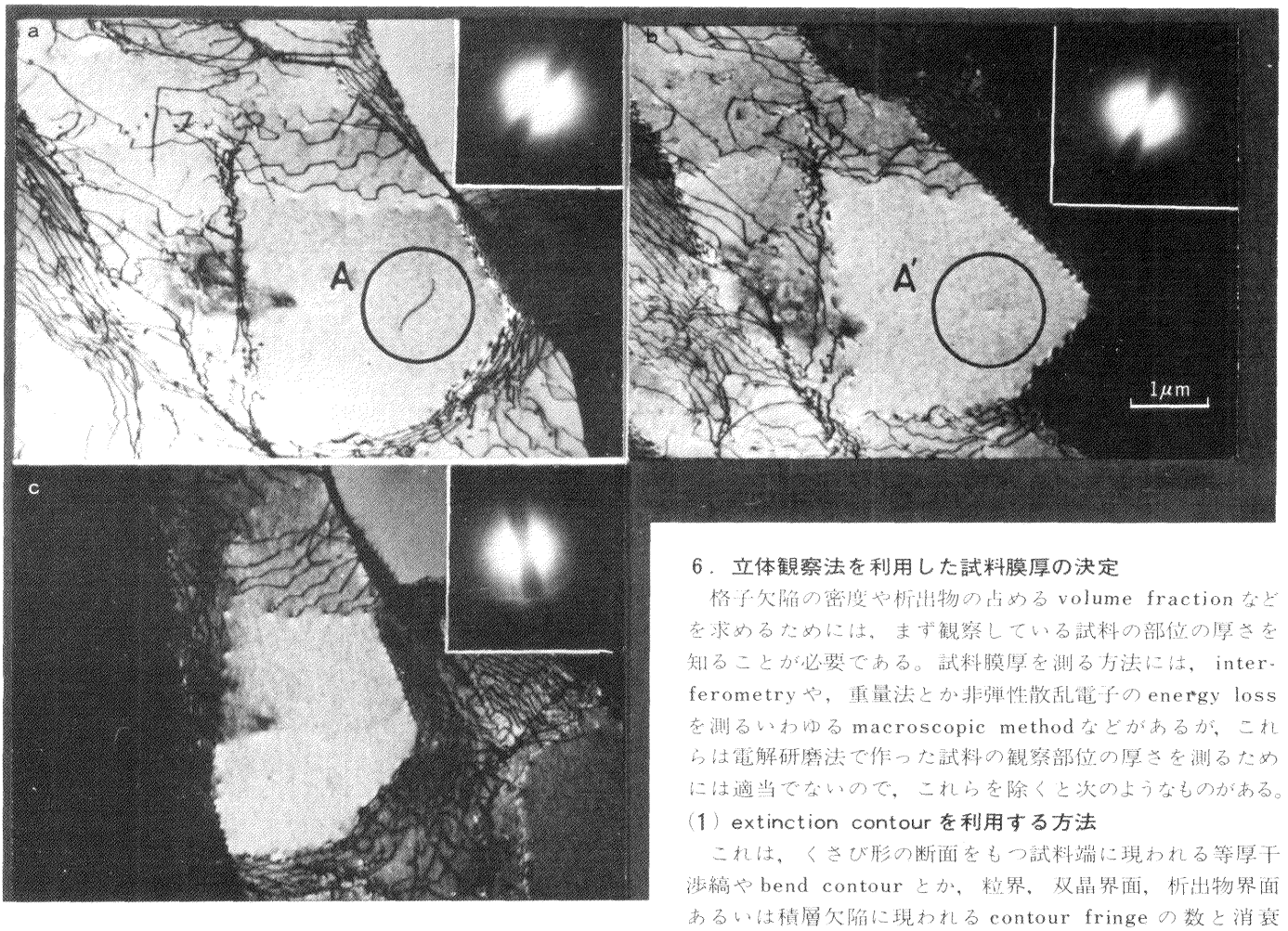


図3　反射指数の変化による転位網のコントラスト変化

図3は前項の立体観察の目的で撮影した像の中から反射指数の異なる像を集めたもので，a－c，a－dの像から消えた転位の$\vec{b}$を乗せる面が求められる。また，同図の写真bから消える条件が今一つ求められるので，$\vec{b}$の方向を決定することができる。

図4のステレオ写真は転位ループの立体観察を可能とするばかりでなく，この技法は転位ループのタイプ（いわゆるvacancy type, interstitial type）を決めるときに有用である。電子線照射，変形などで導入されるvacancyやinterstitialは集まって二次欠陥としての転位ループを形成するが，このタイプを求めることがしばしば要求される。その一つの方法として，まずループの乗っている結晶面の傾斜方向を知り，次に$\vec{g}$を一定にして試料を一方向に回転させ（$\vec{S}>0\rightarrow\vec{S}<0$もしくはその逆方向へ。ここに，$\vec{S}$はBragg条件からのズレの程度を表わすベクトル），ループの寸法がその間に大→小ないし小→大のいずれに変化するかを知ることにより，ループのタイプを決める方法がある（$\vec{S}$を一定にして$\vec{g}$を$-\vec{g}$に変えても同様に行うことができる）。この際，ループの乗っている面の傾きを知ることがまず必要となるが，ループの寸法と位置によってはいわゆる暗視野像の非対称コントラスト（膜の表および裏側に関する）を利用する方法が効力を発揮できない場合があるので，立体観察からループの傾きを求められれば，それは有力な手段となるわけである。





Determination of thickness
a tilt angle: 0
b 〃 : 40
c 〃 : 40

図5 表裏に突抜けた転位を利用した膜厚測定例
（Cは反射条件の影響で転位がコントラストを失った例である。転位が直立した像に似ているから注意を要する）

6．立体観察法を利用した試料膜厚の決定

格子欠陥の密度や析出物の占める volume fraction などを求めるためには，まず観察している試料の部位の厚さを知ることが必要である。試料膜厚を測る方法には，interferometry や，重量法とか非弾性散乱電子の energy loss を測るいわゆる macroscopic method などがあるが，これらは電解研磨法で作った試料の観察部位の厚さを測るためには適当でないので，これらを除くと次のようなものがある。

(1) extinction contour を利用する方法

これは，くさび形の断面をもつ試料端に現われる等厚干渉縞や bend contour とか，粒界，双晶界面，析出物界面あるいは積層欠陥に現われる contour fringe の数と消衰距離（電子線の加速電圧，反射面指数，ブラグ角からのズレにより決まる）の積として求める方法である。ブラグ条件を正しく満足させているかどうかがまず問題になるが，bend contour をうまく利用する場合のほかは菊池線がうまくでないような薄い試料に対しては特にブラグ角からのズレを正しく求める一般的方法はないので，誤差をともないがちである。

(2) Slip traceを利用する方法

例えば，試料膜の表から裏へ突抜けている転位をすべらせて(膜端部を強い電子線でたたいて熱応力ないしコンタミネーションによる応力で)，それが表裏に作る走行跡のprojection distanceを測り，その転位を乗せている面と試料表面との交角を別に求めて幾何学的に求める方法である。

(3) 既知方向に存在する析出物のprojection lengthを利用する方法

例えばAl-Mg-Si合金のθ'相（中間相）のごとく，〈100〉の3方向に現われることが明らかなものを利用し，その針状相が表裏を貫くものだけを拾い出して，3方向の針状相のprojection lengthを測って算出する方法である。上記の方法(1)はbend contourが常に利用できるとは限らず，また多重反射の影響やブラグ角からのズレを正確に求めないと大きい誤差を生じ易く，(3)は特殊な試料に限定されるので利用面で制約があり，また(2)は試料をいためることと厚い部位に適用できないなど，それぞれ難点がある。

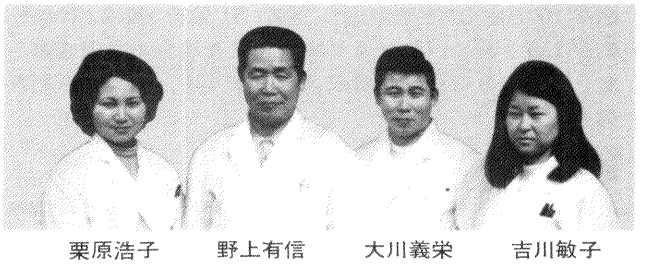
そこで，以下に例示する(4)**立体観察法を利用する方法**は上記の3方法よりも一般的である。例えば，図5のa，A部に示されている転位のように，膜表面および裏面に交わる点を高角度傾斜して図5のb，A'のように重なるようにし，両端を結ぶ直線の膜面に対する角度を求めれば，それらの角度から計算で求められる。この際，観察対象の転位が膜の表裏面に交わるものであることをあらかじめ立体観察で確かめておくことが必要である。このような転位に限らず，膜の表裏につけたマーク（点状のゴミでもよい）を利用し，それに重ねるまでの試料傾斜角を求めれば，単純にその角度から算出できる。この場合にも立体観察は有力な手段となる。なお図5の視野の厚さは1.2μであった。

最後に本実験のために貴重な試料をご提供くださった九大工学部・美浦講師に深く感謝申しあげる。

U.D.C. 612.122.1—087:535.853.36.087.9

日立ディジタル分光光度計による血糖の測定

大川義栄* 栗原浩子* 吉川敏子* 野上有信*



栗原浩子 野上有信 大川義栄 吉川敏子

はじめに

臨床検査室の生化学的検査の測定は，分光光度計を用いて比色定量することが多い。

従来，測定用メータで読取り，これを書き写す方式が用いられているが，一般に目盛は透過率等間隔であり，吸光度の読取りに苦労しているのが現状であろう。

此度102形 日立ディジタル分光光度計（以下「102形」という）の使用経験を得たので，その結果について述べる。

■ 装置について

ディジタル分光光度計は，その機能から濃度直示ができるという大きな利点をもっている。

図1にその電気系を示した。光電管からの信号は前置増幅器を通り，吸光度および濃度変換回路を経てディジタルパネルメータに入る。すなわち，吸光度に係数倍することができるから，吸光度値を濃度値に置換えディジタル表示ができる。

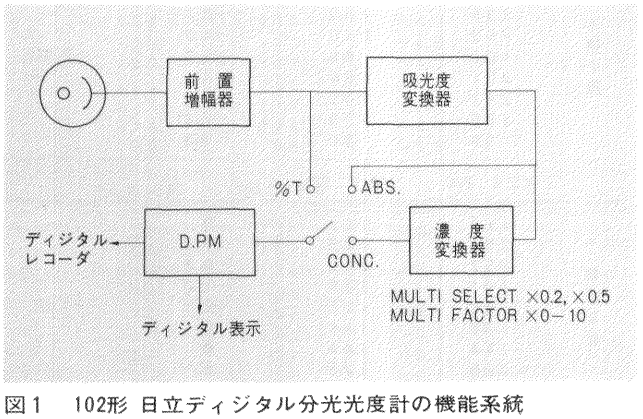
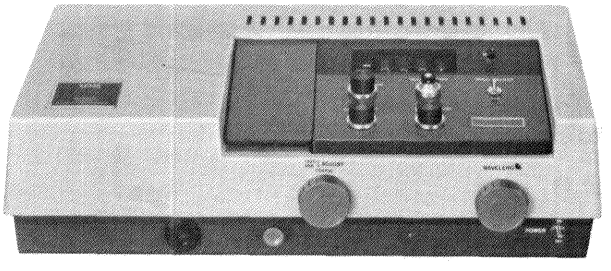


図1 102形 日立ディジタル分光光度計の機能系統



102形 日立ディジタル分光光度計

その例を図2に示した。いま，吸光度0.2，0.4の溶液を作成し，CONCスケールに切換えてMULTI FACTOR目盛（以下「M-F値」と呼ぶ）とディジタル表示の関係を示したが，MULTI SELECT（以下「M-S値」と呼ぶ），M-F値とディジタル表示値Dの間には

$$ABS \times (M\text{-}S) \cdot (M\text{-}F) = D$$

の関係があることがわかる。

*水戸日赤病院 検査部

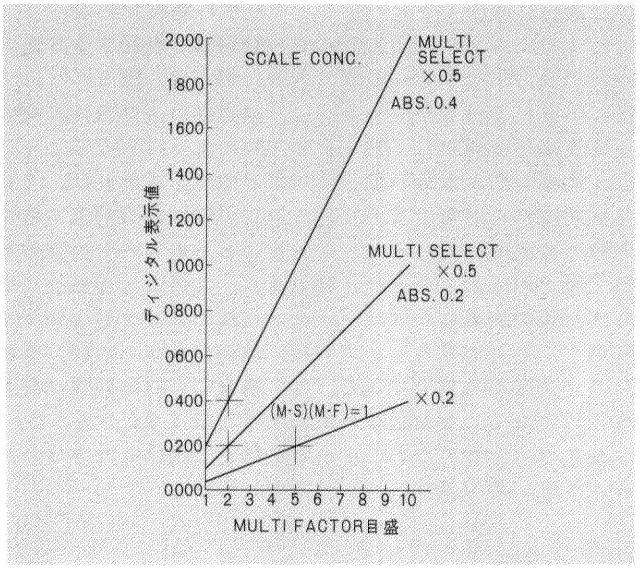


図2　ディジタル表示値とMULTI FACTOR目盛との関係

例えば，血糖 100mg/dℓ は吸光度0.21であるから，ディジタル表示値を 0 1 0 0 とするためには，(M-S) 値を×0.2とすれば，(M-F) 値は 230 となる。

■ 測定方法

栄研キット（OTB法）を用いて血糖を連日測定した。標準液 100mg/dℓ を重測定し，(M-S) 値を×0.2，(M-F) 値が 230 を得た。これを基準値とした場合の日差変動を測定した。**図3**に血糖の吸収スペクトルを，**図4**にその検量線を示した。

■ 測定結果

表1に血糖定量の経日測定結果を示した。連日100mg/dℓの標準液1本を作成し，(M-F) 値を測定して，その日の値とした。検体は，先に定めた基準値 230 と測定日の (M-F) 値で測定した。(M-F) 値の CV 値は 3.2% であり，臨床検査の諸条件に照らして良結果が得られたと評価する。また，測定日に得られた (M-F) 値で測定した値との誤差をみると，総平均誤差率は0.53%で，非常に満足できる結果である。許容誤差範囲からみてまず問題ないと考える。

これらの結果から，最初 (M-F) 値を決定しておけば，長期間にわたり使用することができる。

■ 考　察

102形は，4ケタのディジタル表示なので，読み易い。また，ディジタル レコーダを併用すれば，書取る工程が省けて能率的である。

このように濃度直読ができることは本器の最大の利点で，これにより，従来検量線を作成し，未知試料の吸光度から濃度を算出していた手間が省ける。すなわち，測定物質の (M-F) 値を定めておけば，直ちに濃度がディジタル表示できることがわかる。ルーチン検査の増加に伴い，自動化の必要が叫けばれている現在，半自動化の効果を十分に発揮できる 102形の活発な利用が期待されている。なお，102形は少量スイクェンシャル サンプラを併用すれば，その効用はさらに倍加されるものと考えられる。

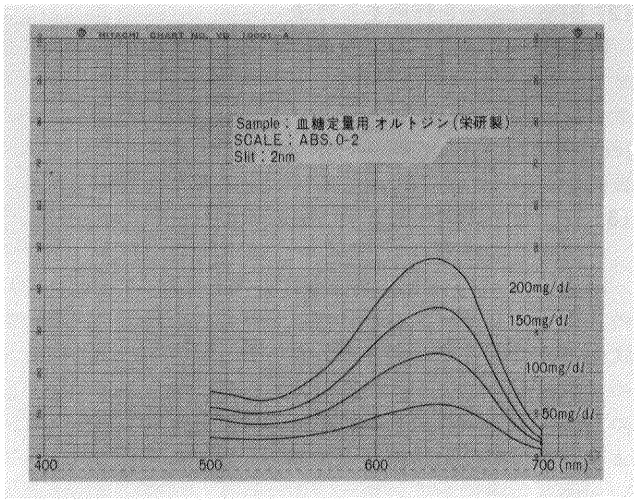


図3　血糖の吸収スペクトル

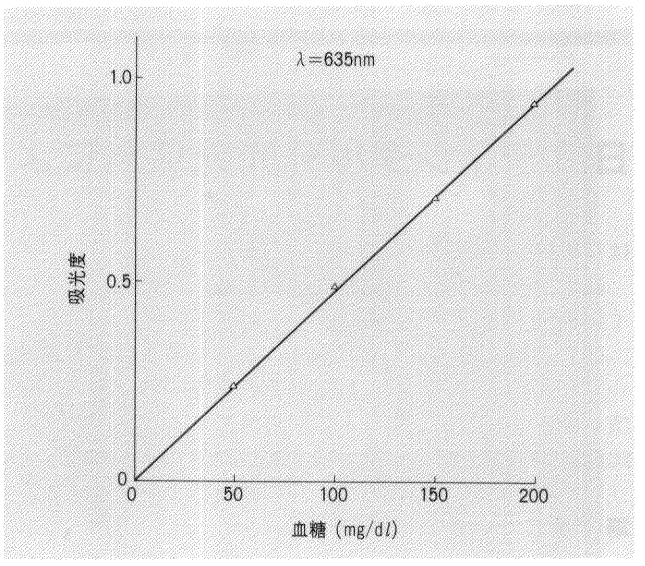


図4　血糖の検量線

表1　M-F値の日差変動

月日	基本 M-F ×0.2 230 (mg/dℓ)	同日測定M-F ×0.2 221 (mg/dℓ)	誤差率 (%)	平均誤差率 (%)
A第1日	121	120	−0.8	−2.9
	163	160	−1.8	
	235	230	−2.1	
	250	240	−4.0	
	101	96	−5.0	
	201	194	−3.5	
	243	235	−3.3	
	180	175	−2.8	
	99	96	−3.0	
	×0.2 230	×0.2 228		
B第2日	117	117	0	+1.0
	201	199	−1.0	
	252	250	−0.8	
	191	189	−1.0	
	108	115	+6.5	
	136	136	0	
	144	144	0	
	120	120	0	
	79	79	0	

月日	基本 M-F ×0.2 230 (mg/dl)	同日測定M-F ×0.2 228 (mg/dl)	誤差率 (%)	平均誤差率 (%)
C 第3日	103	103	0	−0.1
	197	197	0	
	163	162	−0.6	
	133	133	0	
	83	83	0	
	141	140	−0.7	
	154	154	0	
	124	124	0	
	76	76	0	
	×0.2 230	×0.2 225		
D 第4日	269	266	−1.1	−1.9
	306	303	−1.0	
	138	138	0	
	76	73	−4.0	
	198	194	−2.0	
	88	87	−1.1	
	281	274	−2.5	
	101	98	−3.0	
	124	121	−2.4	
	×0.2 230	×0.2 232		
E 第5日	86	92	+2.3	+1.5
	124	126	+1.6	
	115	118	+2.6	
	95	98	+3.2	
	88	92	+4.5	
	159	158	−0.6	
	137	133	+0.7	
	112	111	−0.9	
	70	70	0	
	×0.2 230	×0.2 226		
F 第6日	74	75	+1.4	−1.1
	183	182	−0.5	
	176	175	−0.6	
	81	80	−1.2	
	139	137	−1.4	
	216	207	−4.2	
	334	329	−1.5	
	280	276	−1.4	
	135	134	−0.7	
	×0.2 230	×0.2 228		
G 第7日	97	97	0	−1.0
	156	155	−0.6	
	170	168	−1.2	
	91	90	−1.1	
	88	87	−1.1	
	146	144	−1.4	
	155	152	−1.9	
	103	102	−1.0	
	88	87	−1.1	
	×0.2 230	×0.2 241		
H 第8日	98	103	+5.1	+4.9
	197	207	+5.1	
	258	270	+4.7	
	165	173	+4.8	
	169	177	+4.7	
	245	256	+4.5	
	278	292	+5.0	
	328	344	+4.9	
	90	95	+5.5	
	×0.2 230	×0.2 228		
I 第9日	130	131	+0.8	+1.2
	166	168	+1.2	
	143	144	+0.7	
	81	82	+1.1	
	85	88	+3.5	
	146	147	+0.7	
	153	154	+0.7	
	149	150	+0.7	
	102	103	+1.0	

月日	基本 M-F ×0.2 230 (mg/dl)	同日測定M-F ×0.2 217 (mg/dl)	誤差率 (%)	平均誤差率 (%)
J 第10日	119	113	−5.0	−2.9
	162	153	−5.6	
	266	252	−5.3	
	259	245	−5.4	
	133	125	−6.0	
	205	194	−5.4	
	208	244	+17.3	
	206	196	−4.9	
	193	182	−5.7	
	×0.2 230	×0.2 220		
K 第11日	76	73	−3.9	−4.9
	97	92	−5.2	
	93	88	−5.4	
	87	82	−5.7	
	84	80	−4.8	
	124	118	−4.8	
	151	144	−4.6	
	162	154	−4.9	
	221	211	−4.5	
	×0.2 230	×0.2 214		
L 第12日	93	86	−1.1	−6.2
	143	133	−7.0	
	117	108	−7.7	
	145	136	−6.2	
	100	93	−7.0	
	178	166	−6.7	
	135	126	−6.7	
	97	91	−6.2	
	215	200	−7.0	
	×0.2 230	×0.2 229		
M 第13日	76	76	0	−0.4
	317	316	−0.3	
	308	307	−0.3	
	166	166	0	
	165	165	0	
	237	236	−0.4	
	101	101	0	
	335	343	−2.4	
	183	182	−0.5	
	×0.2 230	×0.2 231		
N 第14日	85	85	0	−0.8
	190	191	+0.5	
	186	187	+0.5	
	130	131	+0.7	
	98	99	+1.0	
	144	144	0	
	140	141	+0.7	
	98	99	+1.0	
	77	79	+2.5	
	×0.2 230	×0.2 239		
O 第15日	126	131	+3.9	+4.1
	222	230	+3.6	
	268	279	+4.1	
	240	251	+4.6	
	97	101	+4.1	
	126	131	+3.9	
	89	92	+3.4	
	80	84	+5.0	

＊総平均誤差率　0.53％
　－誤差　72件　53.7 ％
　＋誤差　41件　30.6 ％
　±0誤差21件　15.7 ％

生物試料のFreeze FractureとFreeze Etching (II)
——とくにFreeze Etchingの要点について——

U.D.C. 57.086.12:536.421.4

西占 貢* 上平賢三**

前号でFreeze fractureの要点について述べたので，今回はFreeze etchingを実際に行う場合にどのようにすればよい結果が得られるかについて説明する。

1. Freeze fractureとFreeze etchingはどこが異なるか

Freeze fractureでも細胞膜の表面構造を微細な所まで観察することはできる。しかし，Etchingを行わないと膜の断面はほとんど見えない。Etchingしてはじめて膜の断面がきれいに浮出してくる。また，Fractureでは，mitochondriaのcristae，細胞質の微細構造，繊維を多く含む組織などは明りょうに観察できないが，Etchingすると，これらの構造がよく見えるようになる。ただ，Freeze etchingの欠点としては，Etching度合をある程度までコントロールすることはできるが，非常に微細な構造になると，Etchingをしている間に，その構造を形成している分子の移動がどのくらいあったかはわからない。

この点，Freeze fractureでは，−150℃以下の低温で試料を割ってから，すぐにReplicationを行うので，分子の移動はほとんど起らないと考えられるから，もとの構造をより忠実に現わしているといってよい。

2. Freeze etchingで特に注意すべき点

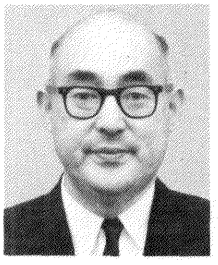
(1) 試料内に氷の結晶を作らないこと

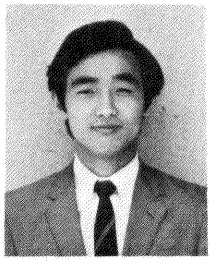
Freeze fractureでは，氷の結晶が割面から突出していないのであまり気にならぬことが多いが，Etchingをすると氷の結晶は突出してくるので，非常に目ざわりになる。このため，Etchingの場合は，試料内に氷の結晶を作らないよう特に気をつける必要がある。試料内に氷の結晶を作らないためには，グリセリン生塩水を試料の中によく浸透させておくこと（われわれの最近の経験では40%グリセリン生塩水に24時間浸けておくのが最もよい），および初めに液化Freon 12の中で試料を急速に冷却し，続いて液体窒素の中へその試料を移すという方法が最も有効である。Freonで凍結せず，液体窒素だけで凍結した場合でも氷の結晶のないReplicaができることもあるが，Freon 12で凍結した場合のほうがはるかに成功率が高い。この場合，試料ホルダの周囲にFreon 12の氷ができるので，注意深くこれを取除かないと試料ホルダと試料台が密着しなくなり，正確な試料温度がわからなくなるので，この点にも注意が必要である。

(2) 試料の破壊をどの温度で行うか

これには次の2つの方法がある。

(イ) bell jar内の真空が1×10^{-5} Torrに達したときに，試料温度−160℃付近で直ちに試料を切断破壊し，その後，試料台を徐々に加熱して，試料温度を−100℃まで上げる。この後，約1分のEtchingを行い，次に試料温度を−120〜−130℃付近まで冷却し，Sublimationを止めてからReplicationを行う。この方法は試料が冷いときに試料を割るので，割面がシャープで，mitochondriaの構造なども超薄切片と同じようにきれいに見える。





(ロ) 試料温度を−100℃に一定しておいて，そこで試料を切断し，Etchingした後に，その温度でReplicationを行う方法である。この方法は試料温度が比較的高いので，ナイフの温度を非常に冷くしておく必要がある。Balzersの装置などでは，ナイフを直接に液体窒素で冷却するので，ナイフの温度を十分低温に保てるが，ナイフの温度が高いと割面が柔かくなって，溶けたような外観を呈する場合がある。

(3) 試料温度の測定

割面のEtchingを行うには試料温度における氷の飽和蒸気圧よりもよい真空でなければならない。試料温度を測定することはFreeze etchingの中でも最も重要なことであるが，銅−コンスタンタン熱電対を使用する際に，氷水を使った基準接点を使用したほうがよい。

なお，温度測定と同時に，試料ホルダの霜の状態を肉眼でよく観察し，試料台を加熱して行って，実際に試料ホルダの霜が飛び始める時点を確め，そのときの真空度と試料温度が理論どおりいっているかどうかを調べておくのがよい。通常，熱電対の先端は試料台の中にあるので，試料ホルダと試料台の温度はわずかに異なり，試料ホルダの温度が−100℃に達するのが少し遅れることがある。この点はむしろ，肉眼的に試料ホルダの霜の飛び方を確めるほうが正確であり，この方法でEtching効果も十分に得られる。

(4) 水蒸気による試料割面のcontaminationを防ぐこと

Freeze etchingが成功するかどうかは，Etching温度のコントロールと，水蒸気による試料割面のcontaminationをどのようにして防ぐかにかかっている。

そのため，bell jarの中にcold trapを置いて水蒸気を取除くのであるが，cold trapの形は，蒸着のための穴だけを残して，試料の周囲を全部取囲むようにしたほうがよい。この点で，試料台が露出した装置よりも，Steereの最近の装置（Denton形）とかcold metal block形のほうが水蒸気のcontaminationを防ぐのに有利なように思われる。

また，bell jar内にできるだけ水を持込まないことが大切である。bell jar内の空気を乾燥窒素ガスで置換えるのも1つの方法である。

付記

本稿の文献は前号の参考文献を参照されたい。

また，付図の写真は，日立の装置を用いてFreeze etchingを行った例を示す。

* 京都大学医学部 皮膚病特別研究施設

図 1 Longitudinal section of the mouse cardiac muscle. Magnification: ×57,000 (Scale 1 μm)

図 2 Transverse section of the mouse cardiac muscle. Magnification: × 47,000 (Scale 1 μm)

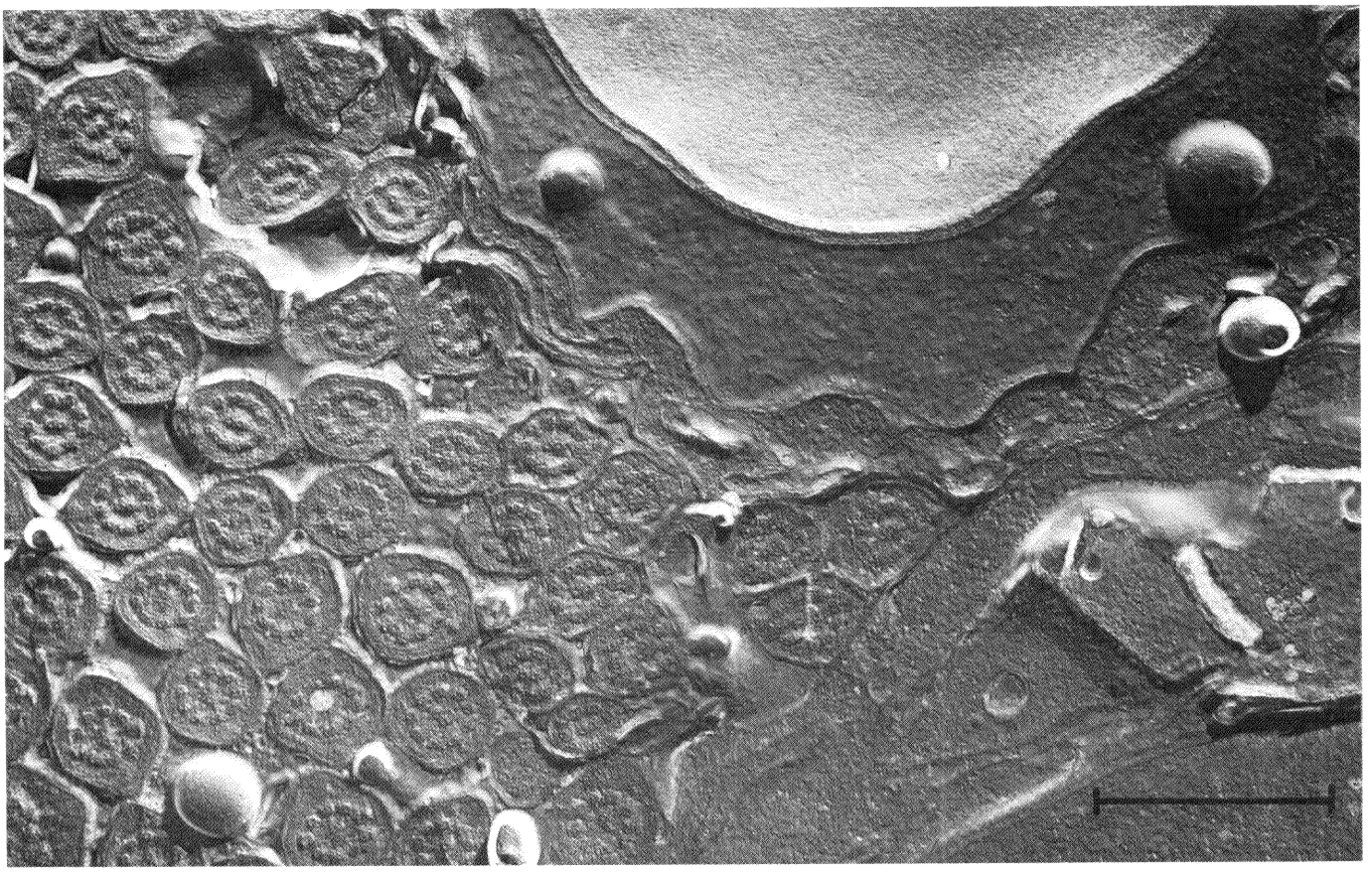


図 3 Transverse sections of the tails of spermatozoa (mouse). Magnification: ×38,000 (Scale 1 μm)

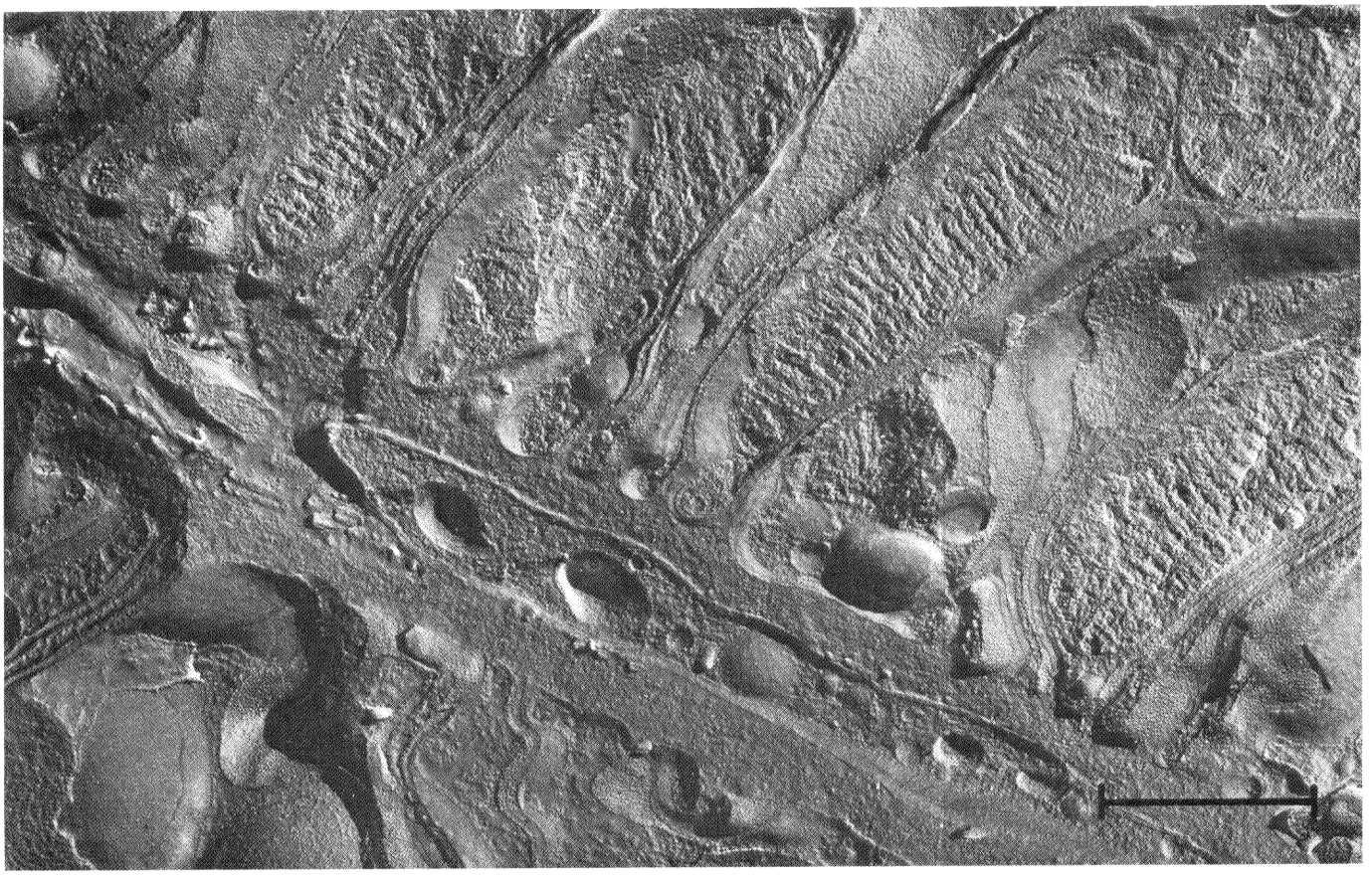


図 4 Tubule of the mouse kidney. Magnification: ×35,000 (Scale 1 μm)

U.D.C. 543.422.5/6.062:547.585:535.853.36.087.92

156形 日立ディジタル2波長分光光度計による トリメリット酸無水物中のトリメリット酸の定量

小森律夫* 嶺岸久子* 向山吉之**

1. はじめに

近時，注目されている耐熱性高分子材料の一つとして用いられているトリメット酸無水物（以下,「TMAC」という）では，製造工程や生成される高分子の性質を微妙に変化させるという意味から，原料管理上，他の酸無水物と同様に遊離酸の含有量をいかに正確に求めるかが重要な問題となっている。

また，溶媒中にH_2Oが含まれている場合には，開環してトリメット酸（以下,「TMC」という）を生成するので，この開環の“しやすさ”を調べておく必要もある。

いずれの場合も，品質管理上，TMAC中のTMCの含有量を正確かつ迅速に分析することが必要である。

これらの2種混合試料を吸光分析法で定量する場合，従来は連立方程式をたて，計算により求めていたが，この方法は，混合比に制限があり，かつ計算上の誤差も加わり，高い精度は期待できない。

このほど，156形 日立ディジタル2波長分光光度計が製作されたので，これを2波長分光測光法に利用すれば，多量物質中の微量物質の定量分析に極めて有用であることがわかった。

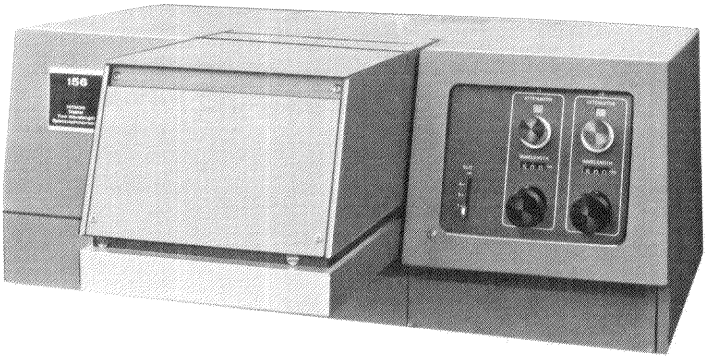
2波長分光測光法は，一つの吸収セルに異なった2つの波長を照射し，その差吸光度（$\Delta A\lambda_2-\lambda_1$）を測定する方法で，2種混合系の分離定量に威力を発揮する。本稿では，156形 日立ディジタル2波長分光光度計を用いてTMAC中のTMCの定量を行った結果について検討した。その結果混在比は0.1%程度まで精密分析ができることが明らかとなった。

2. 装置について

日立は，先に356形 日立2波長/自記分光光度計を製作し，その販売を行っているが，このほど新たに156形 日立ディジタル2波長分光光度計（以下,「156形」という）を製作した。

156形の特長は次のとおりである。

(1) 2波長測光方式による2種混合物質の分離定量分析ができる。
(2) 最大拡大はABS 0.01フルスケールである。
(3) ディジタル表示で読取りやすく，濃度読直ができる。
(4) 高速反応の測定に適し，チョッピングスピードは200 Hzである。



156形 日立ディジタル2波長分光光度計

(5) ヘッドオン形ホトマルを使用すれば，混濁試料の測定ができる
(6) 記録計，ディジタルレコーダ（プリンタ），カーベチャ・コレクタなどとも併用できる。

156形の光学系は図1に示すように，光源からの光は2つの分光器で分光され，200Hzのチョッピングスピードで交互に吸収セルに照射されて，検知器に入る。波長はそれぞれ手動で選択設定する。電気系はこの信号を選別増幅し2つの信号の比がとられて，ディジタルメータに表示される。

また，増幅器には濃度変換器が内蔵されており，係数倍することによりディジタル表示値を任意に変えることができるので，直接濃度を表示される。検知器は用法によって，サイドオン形，ヘッドオン形に選択できるようになっている。

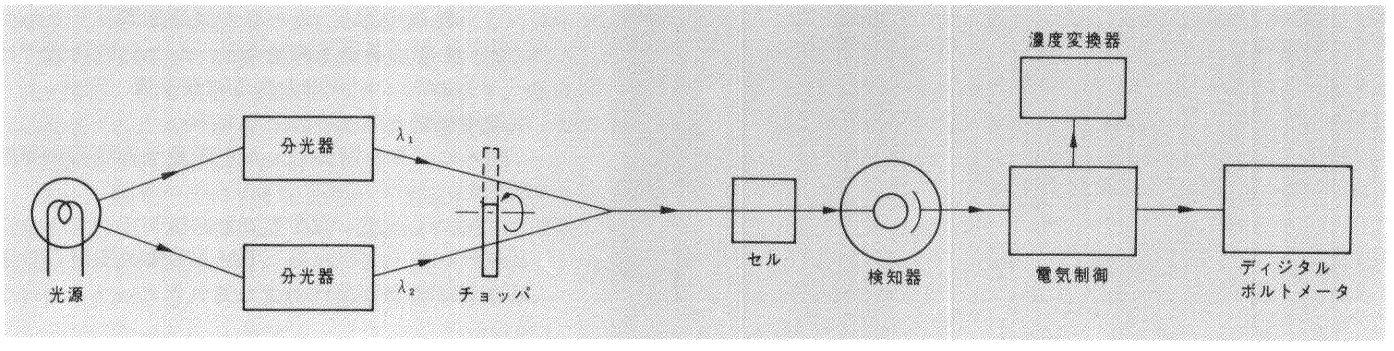


図1 156形 光学系および電気系のブロックダイヤグラム

* 日立製作所 那珂工場
** 日立化成工業㈱ 山崎工場

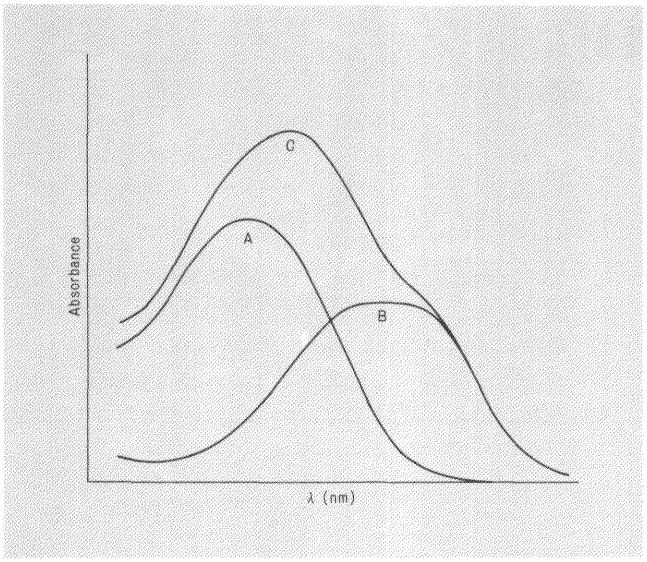


図2　各物質の吸収スペクトルと合成吸収スペクトルの関係

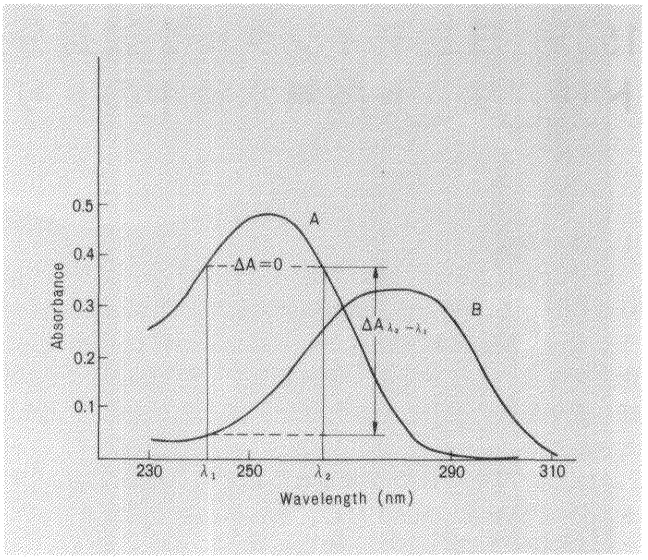


図3　作図法による λ_1, λ_2 の近似決定

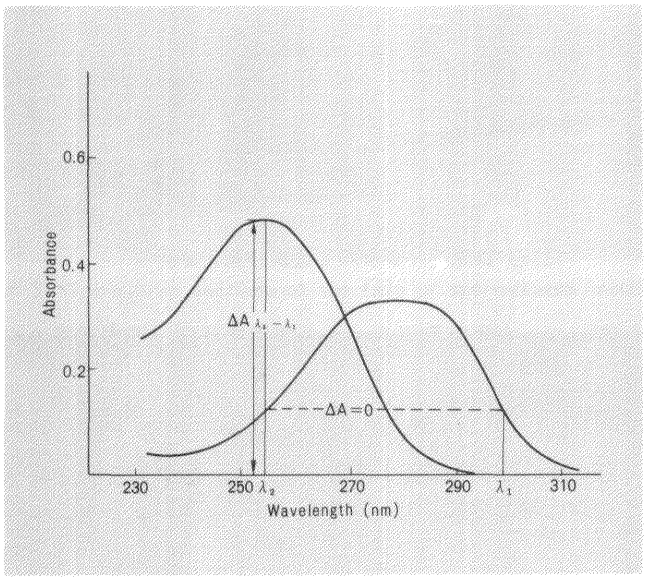


図4　作図法による λ_1, λ_2 の近似決定

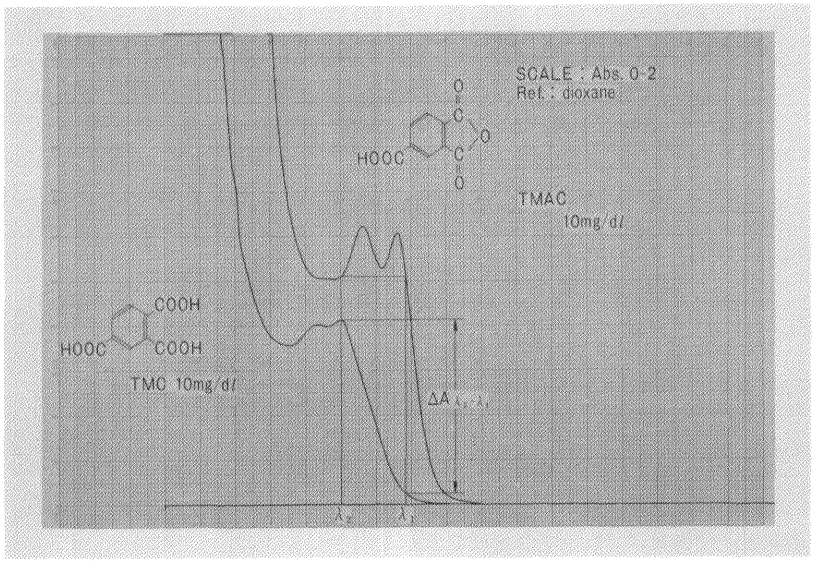


図5　トリメリット酸無水物とトリメリット酸の吸収スペクトル
（323形 日立自記分光光度計使用）

3．2波長分光測光法の2種混合試料への適用

図2のように2つの物質がそれぞれA，Bの吸収スペクトルを有する場合，この物質間に化学反応を生じないときは，混合液の吸収スペクトルはA，Bの吸収スペクトルの和となり，Cの“かたち”となる。この場合，先に述べたように，連立方程式による解法があるが，混在比が100：1（吸光度比で）程度になると，読取りや計算による誤差などのため定量精度は極端に悪くなり，実用に耐えない。

2波長分光測光法によると，1つの吸収セルに2つの異なった波長を交互に照射し，一方の共存物質を消去して，目的の物質を測定することができる。**図3**に，Aを消去し，Bを定量する原理を示した。同図によりまず，各物質の吸収スペクトルの“かたち”をにらみ，共存物質の吸収スペクトルにおける同吸光度を得られる波長位置で，かつ目的物質の差吸光度 $\Delta A_{b(\lambda_2-\lambda_1)}$ の効率の高い波長に λ_1, λ_2 を選定する。156形の電気処理系は $\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1}$ を表示するようになっているので，共存物質は $\Delta A_{a(\lambda_2-\lambda_1)}=0$ となり，濃度に依存されずに消去される。このことから2波長分光測光法では，

(1)　共存物質の吸収スペクトルから，共存物質の濃度が変化しても差吸光度の変化のない，すなわち同吸光度点の波長位置に λ_1, λ_2 を選ぶ（$\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1}=0$ の波長位置）。

(2)　上記の条件を満足させ，かつ目的物質では $\Delta A'_{\lambda_2-\lambda_1}$ が得られる波長位置

の条件が整えばよいことになる。

図4に，Bを消去し，Aを定量する場合の原理を示す。

これによって，混在下でも直接測定ができることがわかる。すなわち，TMAC中のTMCは上記の(1)(2)の必要条件が充たされるということになる。

図5に　323形 日立自記分光光度計を用いてTMAC，TMCの紫外吸収スペクトルを記録し

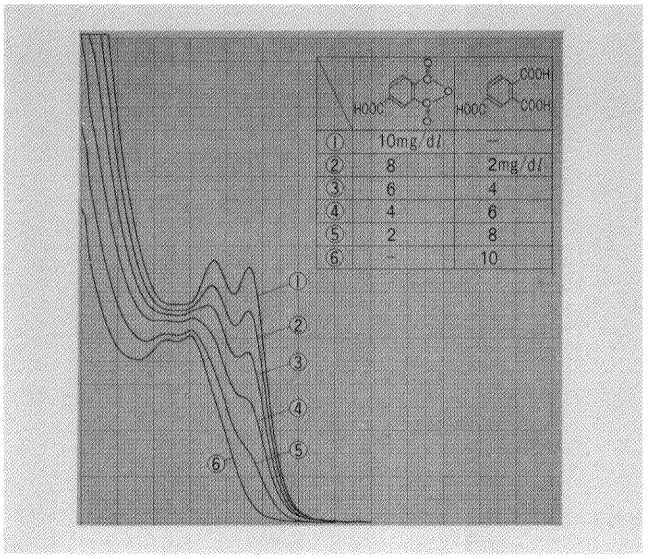


図6　トリメリット酸無水物とトリメリット酸の混合試料の吸収スペクトル　（323形 日立自記分光光度計使用）

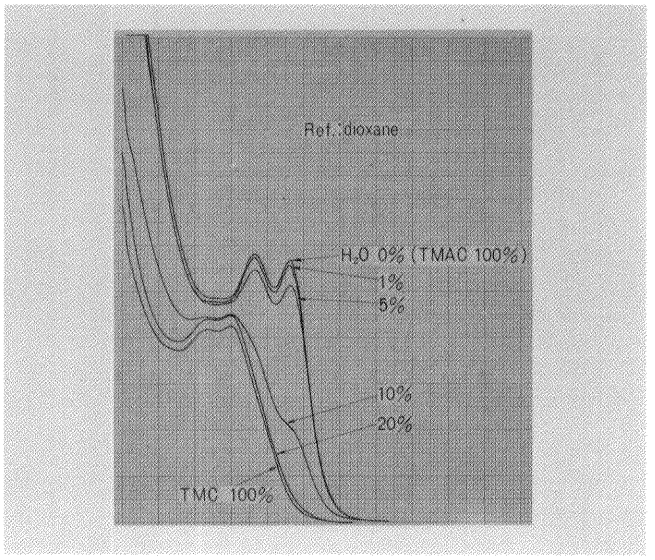


図7　H_2O 添加による吸収スペクトルの変化　（323形 日立自記分光光度計使用）

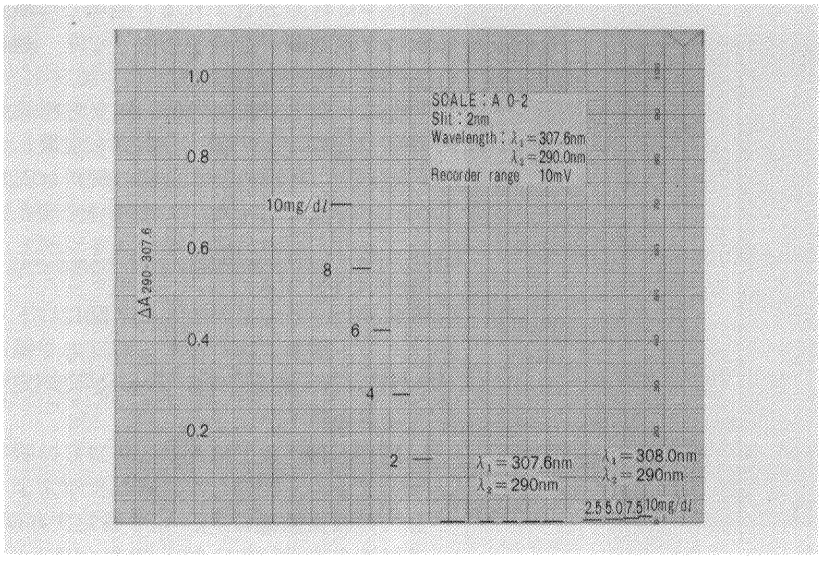


図8－1　2成分中のTMCの $\Delta A_{290\text{-}307.6}$ と濃度の関係（156形 使用）

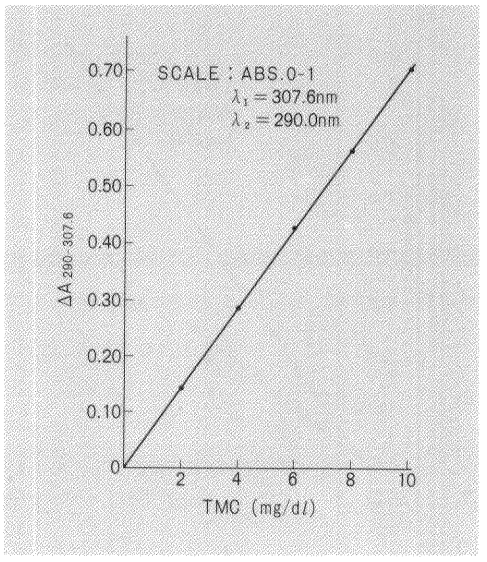


図8－2　2成分中のTMCの検量線

た。図に示すように，TMAC，TMCとも，それぞれ特長ある吸収ピークを有している。図の吸収スペクトルの“かたち”から，λ_1＝308nm，λ_2＝290nm付近が先の(1)(2)の必要条件に最適であることがわかる。

図6に　TMACとTMCの濃度比を変えた混合試料を調整し，各々の吸収スペクトルを記録したものを示す。

図7にTMAC溶液中にH_2Oを適量添加（約50℃で1hr加熱）した場合の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルの“かたち”から，添加量により開環成分（TMC）の生成量が異なることがわかる。

次に，**図8－1**に156形を用いて測定した結果を示す。**図5**により，λ_2＝290nm，λ_1＝308nmが最適の波長位置であることが作図的に明らかとなったので，それぞれ波長ダイヤルを設定し，TMACの濃度を変えた場合のベースラインの変動 $\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1}$ をチェックする。λ_2は固定し，λ_1を仮設定波長の前後1～2nmの範囲に逐次選定して，濃度を変えた場合の差吸光度が最小の波長位置に設定固定する。その結果，λ_1＝307.6nmが得られた。そこで**図6**の混合試料を測定した結果を**図8－1**の左側に示した。また，$\Delta A_{290\text{-}307.6}$（TMC）値と濃度の関係を**図8－2**に示した。2種混在下においてよい直線性を示している。

次に，吸光度スケールを拡大して，共存物質（TMAC）のマスキングについて，高濃度領域での目的物質（TMC）の定量性を検討した。**図9－1，9－2，9－3**に示すように，TMAC各濃度で一定量のTMCを添加し，$\Delta A_{290\text{-}307.6}$（TMC）を測定したところ，25mg/dl TMAC（波長設定点でABS，2.5相当）程度までは直線性があることがわかる。この場合，その混在比検出能力TMC/TMACは1％以下である。**図9－4**に各濃度における検量線を示した。

図10に拡大スケールABS．0-0.02フルスケールで測定した結果を示す。1％混在で約40目であり，ノイズレベルはほぼ2目であるから，0.2％程度までは検出できる。

また，トリメリット酸，ピロメリット酸，ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの酸無水物は，**図11**に示すように

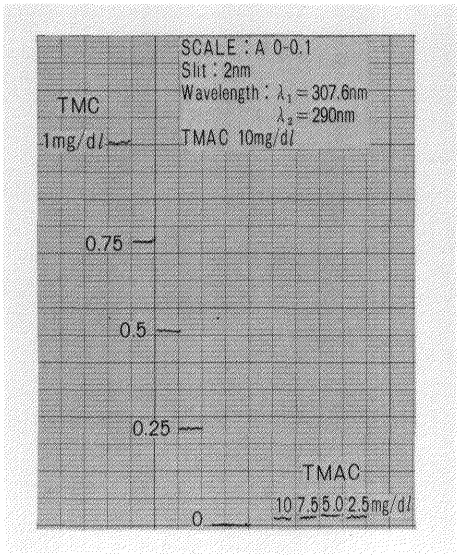


図 9－1　TMAC中のTMC（TMAC 10mg/dl）

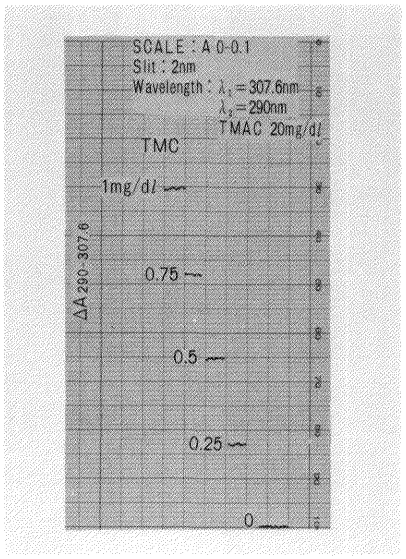


図 9－2　TMAC中のTMC（TMAC 20mg/dl）

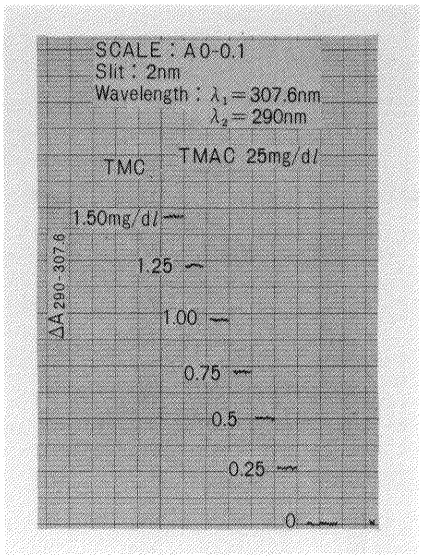


図 9－3　TMAC中のTMC（TMAC 25mg/dl）

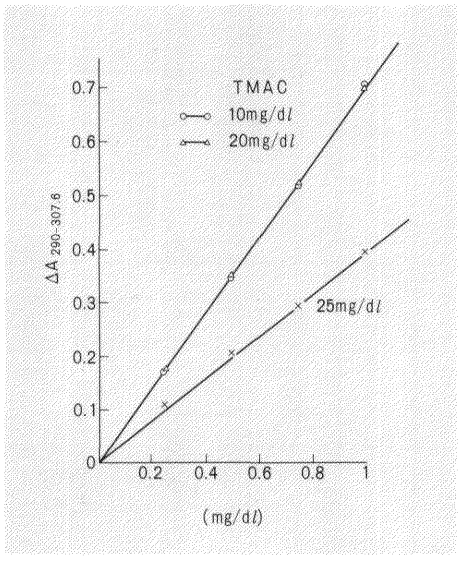


図 9－4　TMACの濃度を変えた場合の検量線

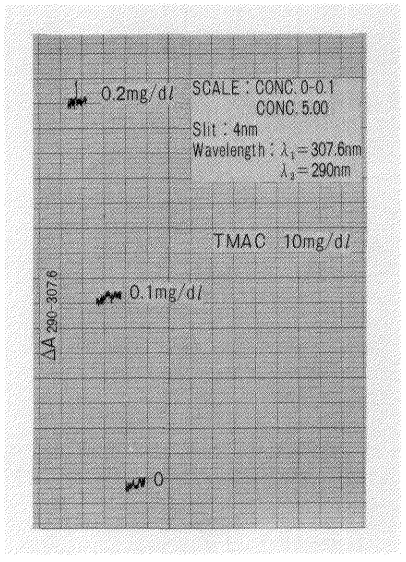


図10　TMAC中のTMC

溶媒中にH_2Oが含まれると開環して酸無水物と遊離酸の2種混合液となり，刻々その混合比が変化する。

従来の吸光分析法では，連立方程式をたて，計算により各々の物質を定量していたが，この種の加水分解の解析は実質的に不可能であった。2波長分光測光法によれば，一方の成分をマスキングして他の成分の $\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1}$ を求めることにより容易に分離定量ができる。**図12**にトリメリット酸無水物の加水分解反応を繰返し記録（Repeat Scan mode）で測定した結果を示す。

図13，14にはTMAC，TMCの吸収スペクトルを記録した。細線で示すようにこの波長位置に λ_1，λ_2 を設定すれば，TMACの減少に対しても $\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1(TMAC)}=0$ であり，マスキングされ，かつTMCの差吸光度 $\Delta A_{\lambda_2-\lambda_1(TMC)}$ が得られることが明らかである。これからTMC生成量だけを共存物質TMACの妨害を受けることなく正確に測定できる。

156形を用いて分離定量を行い，開環速度を測定した結果を，**図15**に示した。TMACジオキサン溶液中に20%H_2Oを加え記録を開始し，TMCの生成量の経時変化を記録させた。液温は25℃であり，反応終点時間は約4時間を要する。

以上のように2波長分光測光法を適用すれば各種の反応試料の解析に効力を発揮できる。

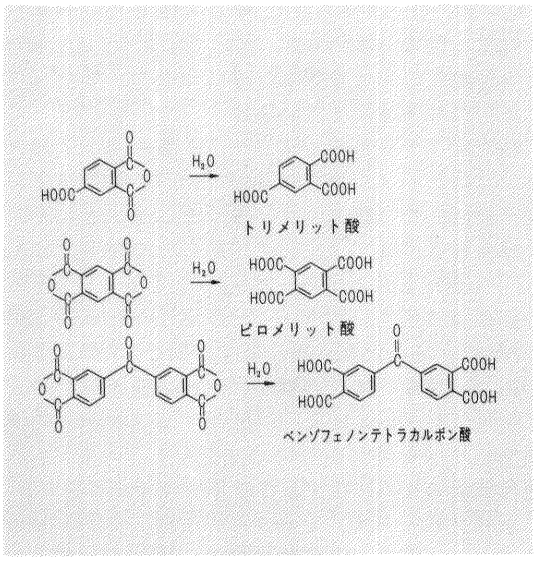


図11　各種酸無水物および遊離酸の化学構造

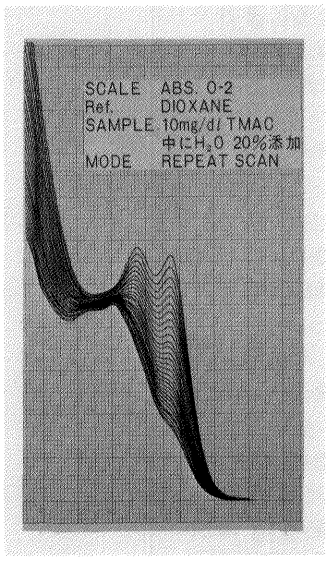


図12　トリメリット酸無水物の開環速度

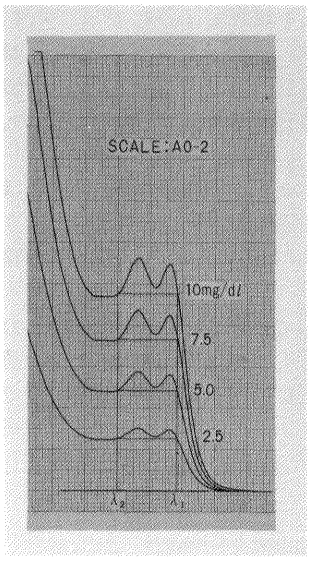


図13 トリメリット酸無水物の吸収スペクトル

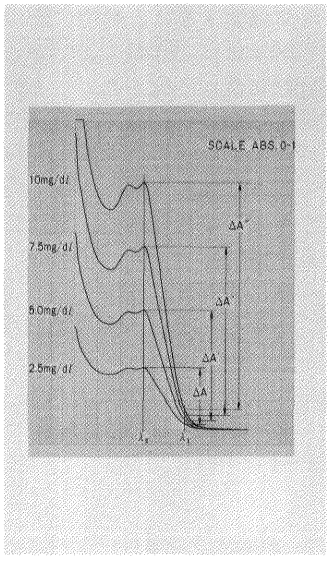


図14 トリメリット酸の吸収スペクトル

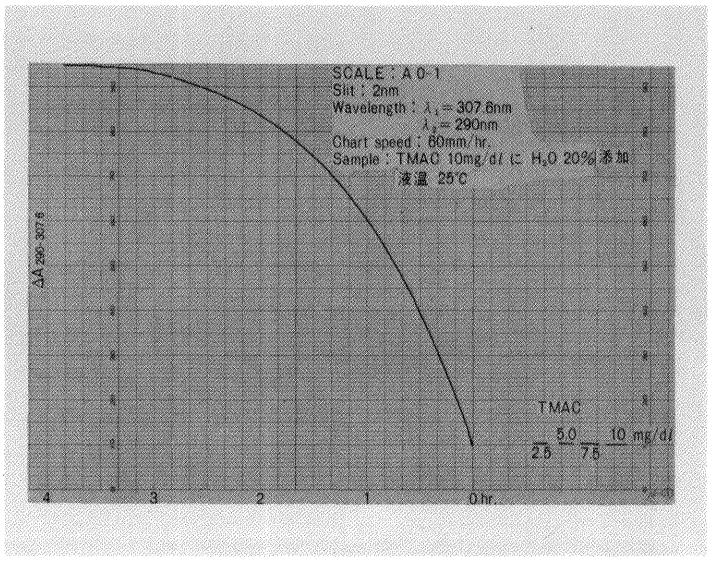


図15 2波長分光測光法によるトリメリット酸無水物の加水分解の追跡

結　言

本実験ではトリメリット酸無水物について述べた。同様な手法で，各種酸無水物についても濃度，温度，添加水分，などの条件を変えてその開環速度の測定ができる。これにより，2種混合系の分離定量分析に2波長分光測光法がきわめて有用であることが明らかである。

U.D.C. 535.853.6.087.6:543.422.41.6

323形 日立自記分光光度計の応用例（1）

小森律夫* 横瀬泰三* 長藤昭正*

1. はじめに

日立製作所では10数年にわたりＥＰＳシリーズとして自記分光光度計を製作してきたが，今回同じ流れをくむ323形 日立自記分光光度計（以下「323形」という）を開発したので，その機能および性能について述べる。

323形の特長は次のとおりである。

(1) 吸収スペクトルの全貌がキャッチできるABS.0−3スケールが新設された。

(2) 極微量分析に効果を発揮するABS.0−0.02スケールがある。

(3) 繰返し記録（リピート スキャン）機能を具備しており，反応追跡に有利である。

(4) 測定波長領域による光源，検知器を自動的に切換えることができるので，操作性が向上した。

(5) ABS.0ラインをフルスケール移動できる。また，記録完了後はペンがチャートから離れる機能をもっている。

本号の報告では323形本体の機能について説明することとし，積分球，薄層クロマトなどの付属装置については次号に述べる。

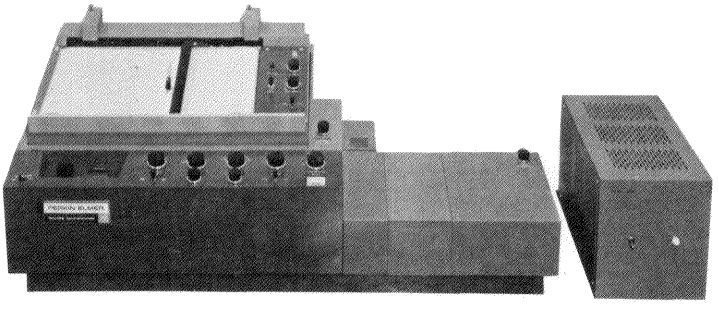
* 日立製作所 那珂工場

2. 装置について

図1に323形の外観を，**図2**にその操作パネルを示した。操作に必要なツマミはパネルの正面手前にすべて集約されている。

スケールレンジの中にABS.0−3があり，吸収スペクトルの全容がわかる。これは吸収強度比の比較に利用するときわめて便利である。

図3には記録計部を示した。記録計はフラットタイプで，チャートは250×360mmの大きな記録面をもっている。チャートは各波長領域（遠紫外，紫外，可視，近赤外）とも共用で，1枚のチャートに波長が記入されている。リピート スキャンは，操作パネルのMODEツマミをREPEATにし，記録計上部にある波長設定用リミットスイッチ（短波長用と長波長用）を測定波長間に選定すれば，繰返し連続的に記録する。記録計は感度切換レンジ（×1，×2，×4，×10，×20）を有し，最大×20倍まで拡大できる。スケールレンジABS.0−0.4とし，×20倍とすれば，フルスケールABS.0.02が可能となる。また，ペン位置移動ツマミによりベースラインをフルスケールの中で移動できるから，差スペクトルの測定(ABS 0-0.4)に有利である。ペン



323形　日立自記分光光度計

は記録完了後は自動的に記録紙を離れるようになっている。

図4には323形の光学系を示したが，光源および検知器自動切換が内蔵されているのが特長である。このため，切換忘れが完全になくなり，操作性が著しく向上した。なお，検知器切換波長は650，700nmに選択できる。

図5には電気回路を示した。ホトマルを出た電流信号は主増幅器で増幅され，電圧信号としてホールド回路に入り，直流電圧出力を得て，標準，試料側のホールド電圧は割算回路に入る。

これらを電圧一周波数変換して，透過率，吸光度の出力とし，記録計のペン指示となる。日立独特のホールド回路システムを採用しており，低信号（高濃度液測定）域でもよい直線性が得られる利点がある。これは高濃度域ABS. 3〜4における差スペクトルによる定量に威力を発揮する。

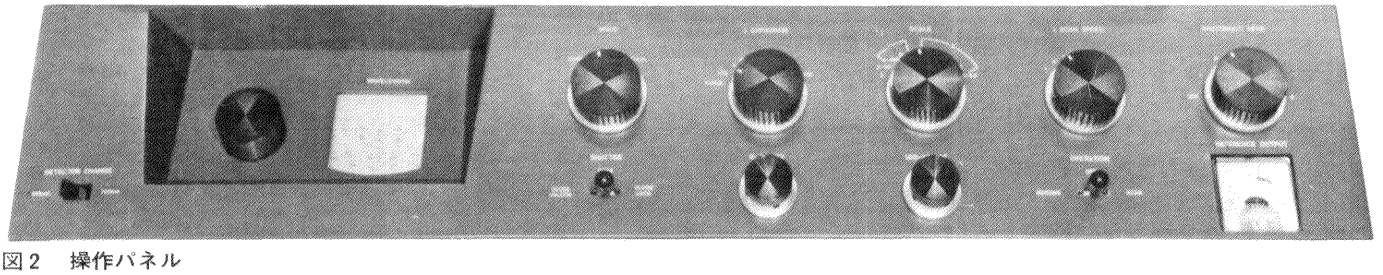


図2　操作パネル

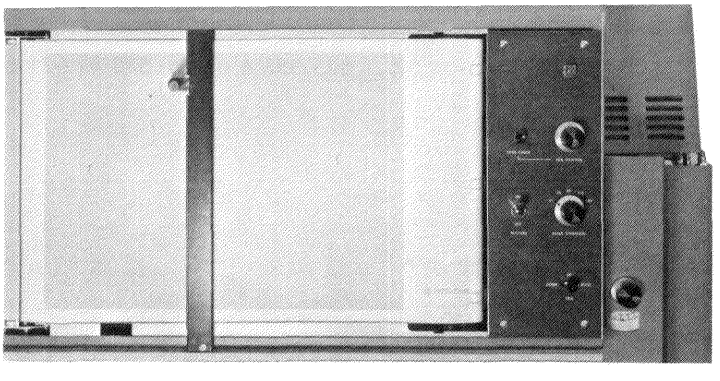


図3　記録計部

3．応　用　例

(1)　ABS. 0—3 スケール

従来，自記分光光度計は一般にABS. 0—1，1—2とスケール切換が伝統的であったが，323形ではこれ以外にABS. 0—2，0—3と連続的に吸収スペクトルが得られるレンジを備えた。これにより，吸収スペクトルは連続的かつ高濃度域まで記録することができ，吸収スペクトルの“かたち”を的確につかむことができる。

図6に生化学分野で重要なチトクロムCの記録例を示した。400nm，550nm附近の吸収強度比が一目でわかる。**図7**に$KMnO_4$ag，による使用例を示した。よい直線性を有している。

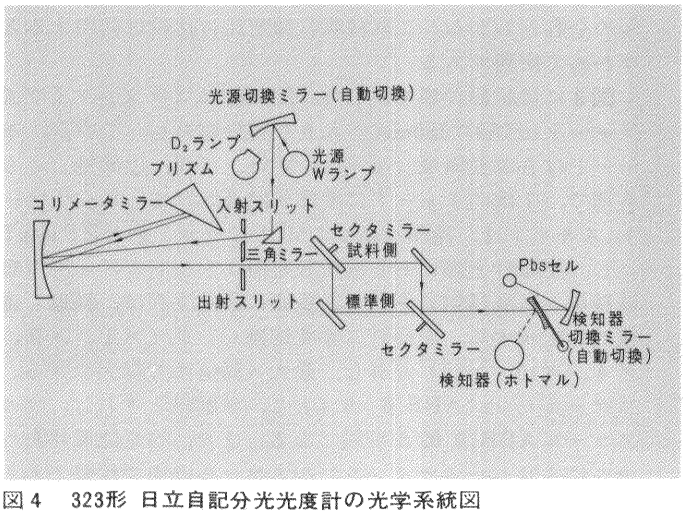


図4　323形 日立自記分光光度計の光学系統図

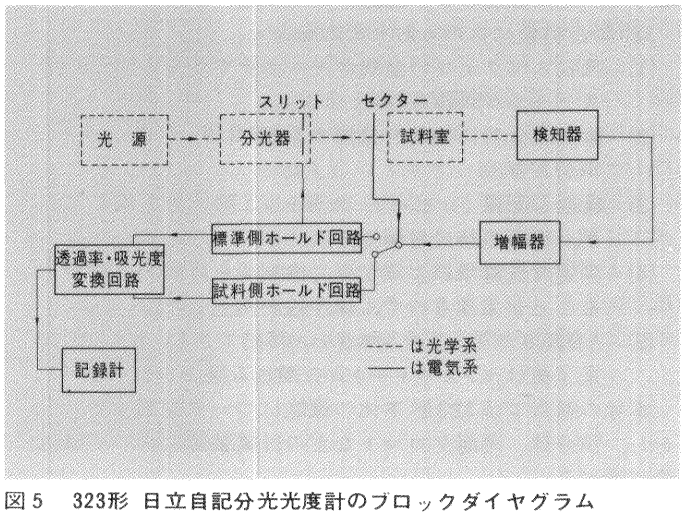


図5　323形 日立自記分光光度計のブロックダイヤグラム

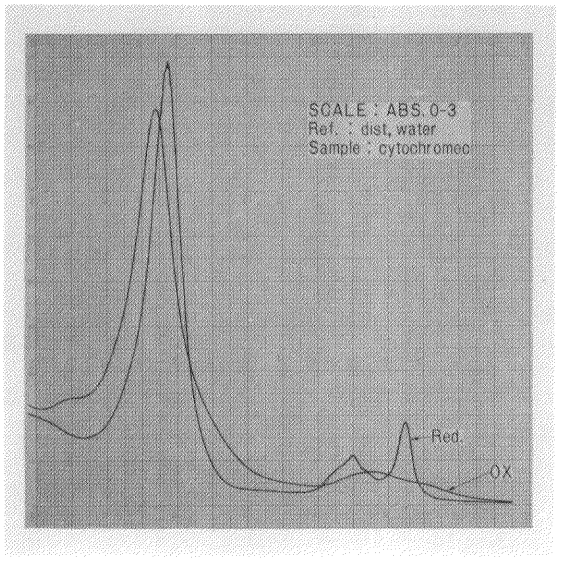


図6　チトクロムcの吸収スペクトル（ABS. 0－3）

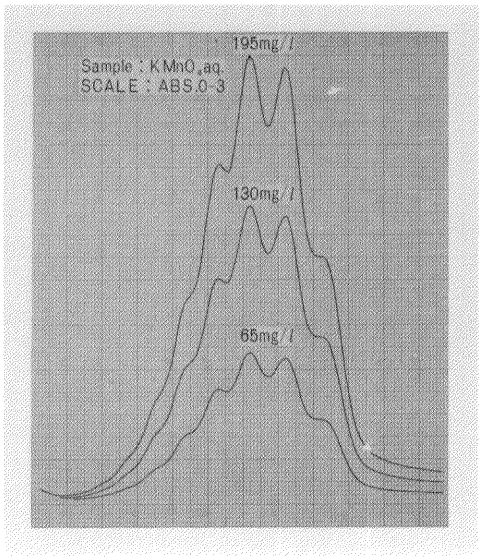


図7　過マンガン酸カリウムの吸収スペクトル（ABS. 0－3）

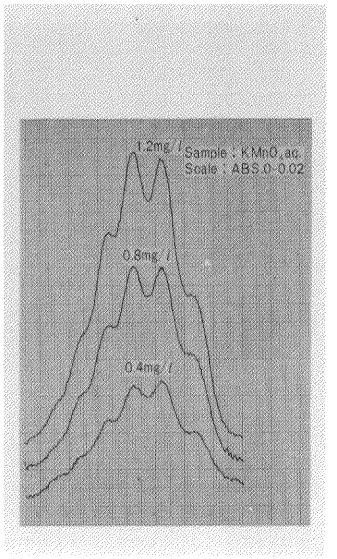


図8　過マンガン酸カリウムの吸収スペクトル（ABS. 0－0.02）

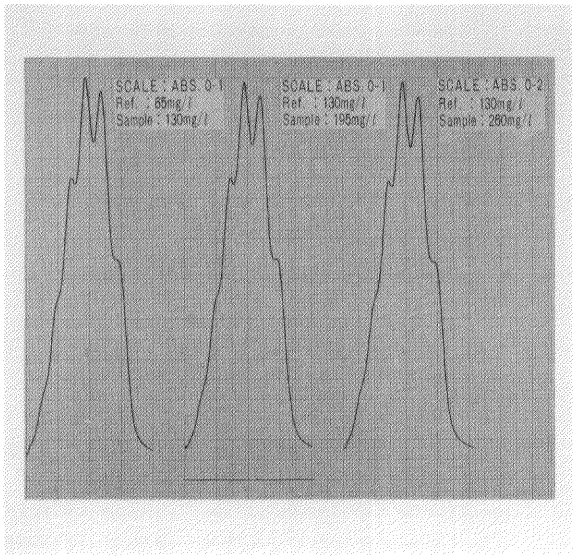


図 9－1　過マンガン酸カリウムの差スペクトル

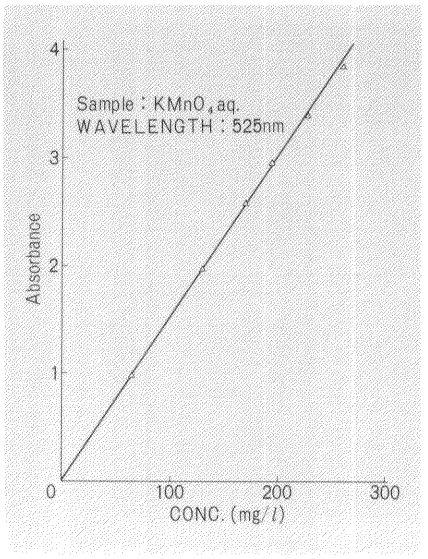


図 9－2　過マンガン酸カリウムによる検量線

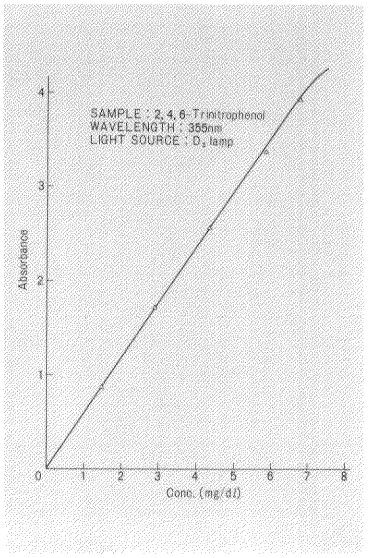


図10　ピクリン酸による検量線

(2) 拡大スケール

323形のスケールをABS. 0－0.4にして記録計の倍率をそれぞれ（×1，×2，×4，×10，×20）にセットすれば，フルスケールはABS. 0－0.4, 0－0.2, 0－0.1, 0－0.04, 0－0.02に変換される。323形は，このように，試料濃度により適宜にスケール感度を選択できる余裕をもっている。

図8に$KMnO_4$aq.を用いて最高拡大スケールABS. 0－0.02にして測定した結果を示した。濃度と吸光度の関係はよい直線性を示しており，極微量定量も可能である。

従来の自記分光光度計では，ABS. 0.1フルスケールが限度であったが，323形ではさらに5倍の感度拡大が可能となった。これによって，極微量域（ABS. 0－0.02使用）から高濃度域（ABS. 0－3使用）までの広範囲な変動試料群の測定に効力を発揮する。酵素研究などで高濃度域での微量変化を差スペクトルで記録したい場合に，，323形の活用が期待されている。

(3) 検量線の拡張

測定対象となる物質の中で，その吸光度値をABS. 0－1のスケール内に選択希釈することは，なかなか困難な作業である。そこでしばしば示差法が適用される。**図9－1**に$KMnO_4$aq.を用いて，各濃度の差スペクトルを記録した。高濃度域まで検量線は直線であることが明りょうである。また，**図9－2**にその結果を整理して示した。323形が迷光量の少い分光器であり，かつ急激な光量変化によく速応し得ることがわかる。

また，波長340～360nm間は重水素放電管とタングステンランプの境界であり，迷光量の多いところである。**図10**にピクリン酸による検量線を示した。吸収ピーク355nmの波長位置で測定したが，極めてよい直線性が維持できている。

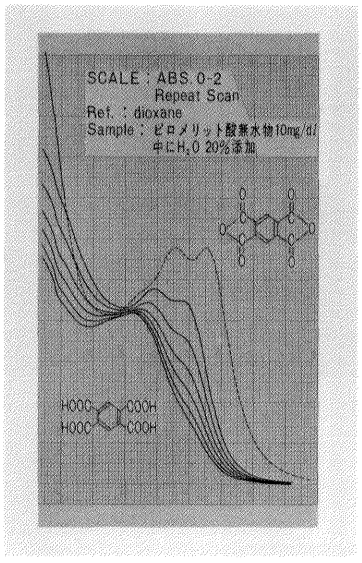


図11 ピロメリット酸無水物の加水分解

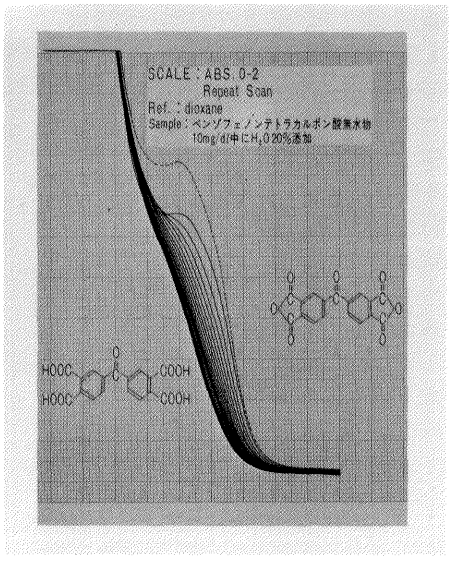


図12 ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物の加水分解

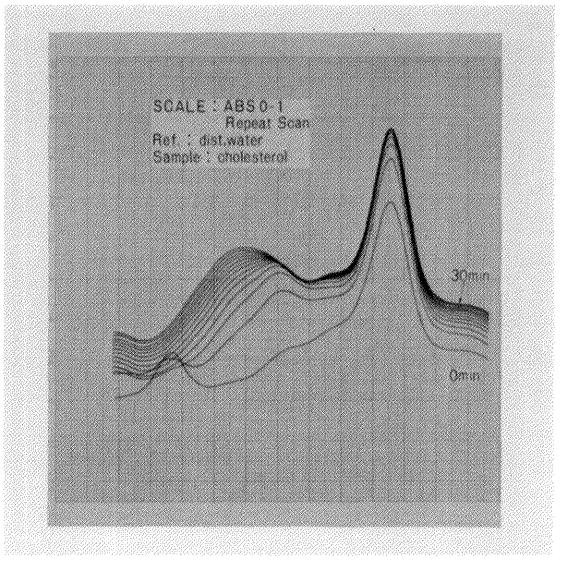


図13 OPA法によるコレステロールの吸収スペクトル

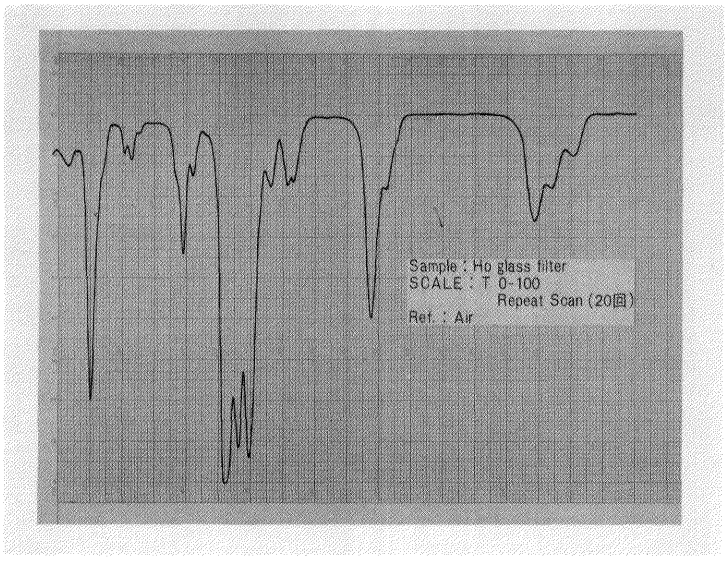


図14 ホロニウムガラスフィルタの透過スペクトル（再現性）

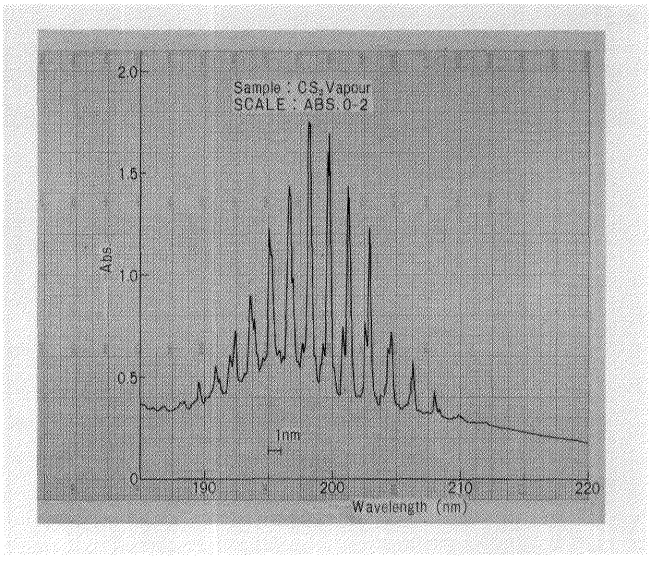


図15 アンモニヤ蒸気の吸収スペクトル

(4) リピートスキャンによる測定例

最近，研究，生産の多様化と高度化に伴い，反応追跡，品質管理などが重要となってきている。反応追跡の場合には，一般に，波長固定で（吸収ピーク位置）吸光度変化を見ているが，近傍の吸収スペクトルの変化の“かたち”も観察したいことがあり，また，新たな知見が得られることも多い。323形は任意の波長間(低波長→長波長)でリピートスキャン記録ができる。長波長設定位置でペンは自動的にチャート面を離れ（UP），短波長設定位置まで戻り，ここでおちて(dwon)，吸収スペクトル繰返し記録する。

図11にピロメリット酸無水物による加水分解反応の測定例を示した。ピロメリット酸無水物のジオキサン溶液に水を添加すると酸無水物は開環して遊離酸(ピロメリット酸)となる。この加水分解過程を波長265～340nm間で記録したが，記録間隔は約3minである。

図12には，ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物の加水分解反応の追跡例を示した。**図11**と同様に遊離酸に移る過程がよくわかる。

図13には最近注目されているOPA法によるコレステロール定量の発色試薬について，混合後安定に要する経時変化を追跡した。550nmの測定波長は，ほぼ30minで安定状態になることがわかる。なほ波長設定間隔は最小1nm（波長拡大×10）まで可能である。

また，Hoガラスフィルタを用いて透過スペクトルをリピートスキャンモード（20回）で行った結果を**図14**に示したが，よい再現性が得られている。

(5) 遠紫外域，近赤外域の測定例

323形の波長範囲は185～2500nmであり，赤外分光光度計に直結する。**図15，16**に遠紫外域におけるアンモニヤ蒸気および二硫化炭素の吸収スペクトルを示した。**図17－1，17－2**にはデオキシアデノシンの吸収スペクトルおよび検量線を示した。また，**図18－1**には四塩化炭素中のベンゼ

ンの吸収スペクトルを，図18－2にその検量線を示した。これらのチャートより，いずれもよい直線性を有していることがわかる。

近赤外域は最近注目されてきており，有機溶媒中の水分の定量，ある種の接着剤などに利用面が開かれてきた。

(6) 分解能および波長拡大

ベンゼン蒸気を用いて紫外域の分解能を測定した結果を図19－1，19－2に示す。矢印の波長位置における微細構造がよく分離記録されている。323形は波長の拡大が×2，×5，×10倍できるから，これにより任意波長間を広げて観察ができる。これにより波長の読取り精度が向上する。

結　言

以上323形の諸特性について述べたが，323形は初めに記したようにリピート スキャン，ABS.0－3スケール，波長拡大機構などを備えており，これらを駆使すれば，吸光分析研究に大いに役だつものと期待されている。

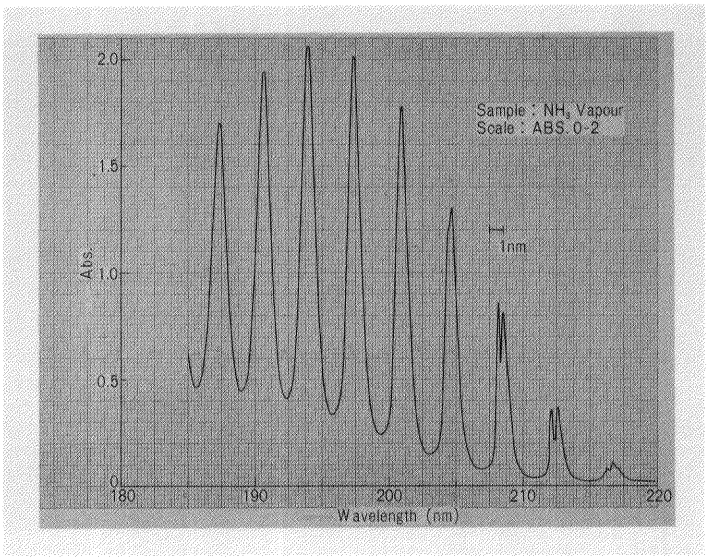


図16　二硫化炭素蒸気の吸収スペクトル

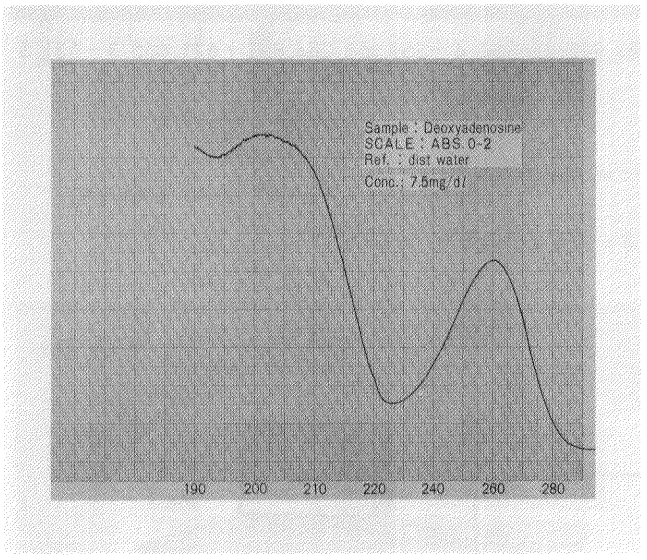


図17－1　デオキシアデノシンの吸収スペクトル

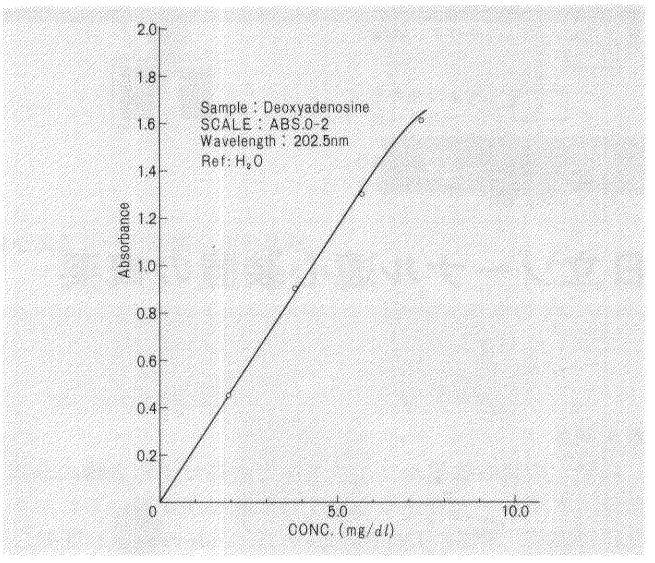


図17－2　デオキシアデノシンの検量線

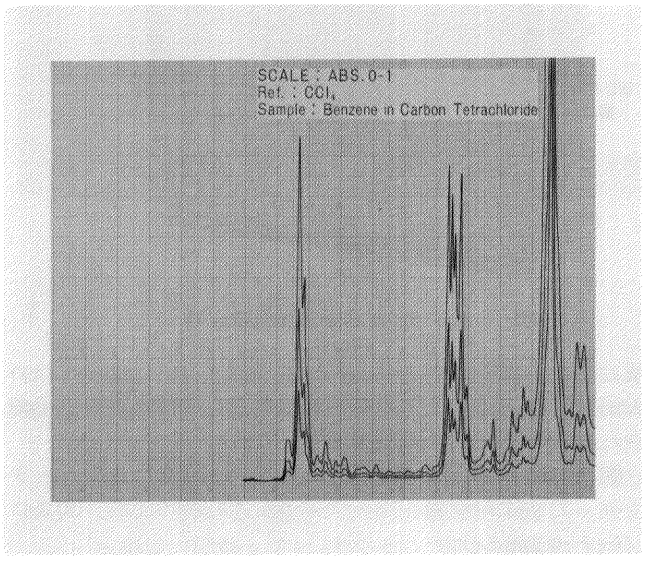


図18－1　近赤外域における四塩化炭素中のブンゼンの吸収スペクトル

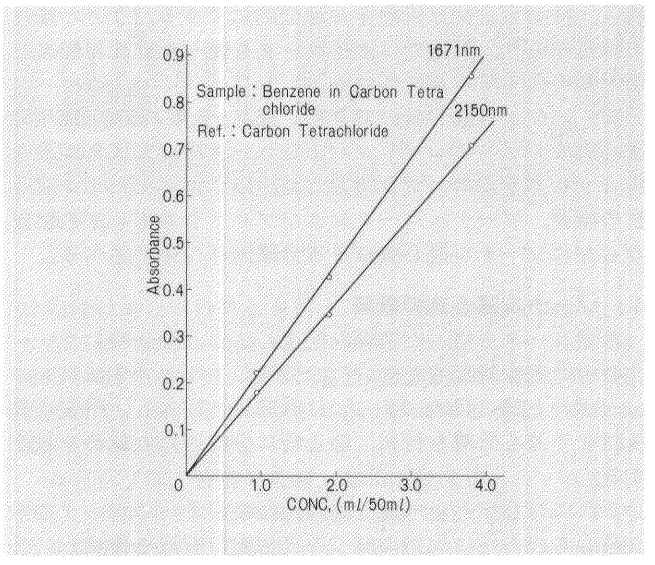


図18－2　四塩化炭素中のベンゼン検出量

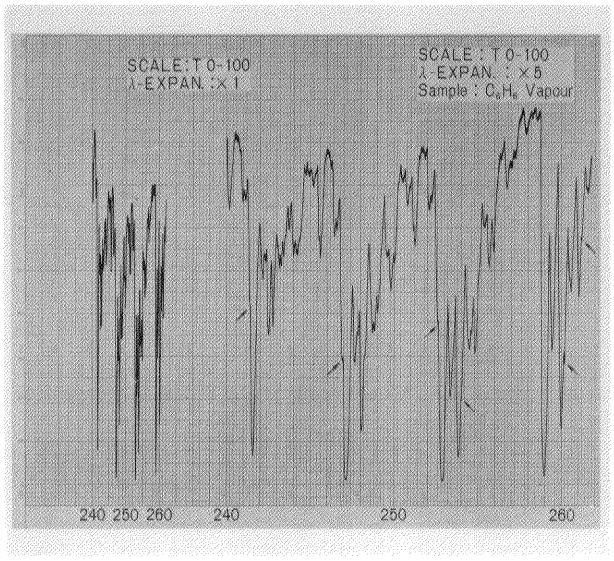


図19－1　ベンゼン蒸気の微細構造

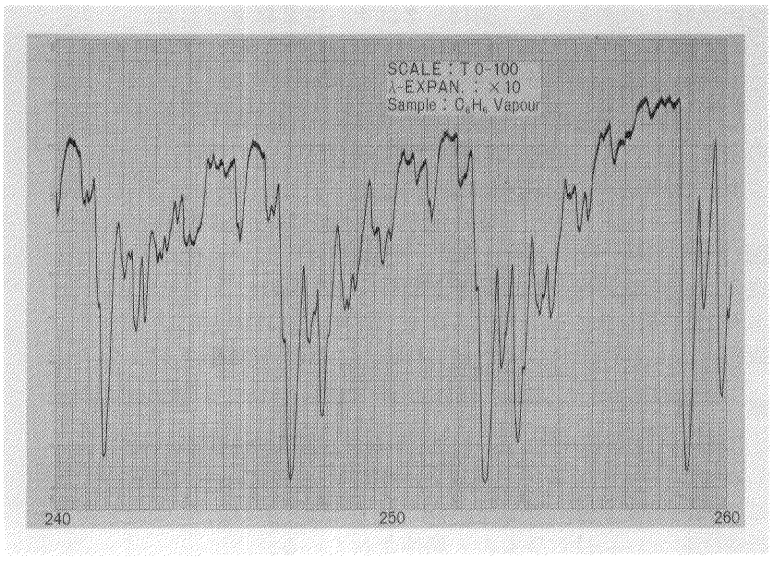


図19－2　波長拡大によるベンゼン蒸気の微細構造

U.D.C. 621.928.3－185.4－252：53.084.821＋621.655.3－531.3

解　説

日立ゾーナル遠心装置の概要

近野公重*　永田明郎*

まえがき

従来，細胞内物質やウィルスなどの高分子化合物の分離には，水平ロータを使った密度勾配遠心法が用いられてきた。1966年，米国のDr. Norman G. Andersonらが開発したゾーナル遠心法は，(1) Wall Effectがないため，分離試料の乱れが少ない，(2) 多量の試料を分離できる，(3) 試料の注入，抽出および分析操作が連続的にできる，などの優れた特長があり，最近では水平ロータを使った密度勾配遠心法と共に広く用いられている。

このたび，日立では，65P形，55P－2形 日立分離用超遠心機用のゾーナルロータおよびロータ中に密度勾配液を作るプログラムポンプを開発した。以下に，ゾーナル遠心法の概要，ゾーナルロータおよびプログラムポンプの概要ならびにゾーナル遠心法による分離例について述べる。

1．ゾーナル遠心法の概要

水平ロータを使った密度勾配遠心法は，静止時にチューブの中に密度勾配液を作成し，分離しようとする試料をチューブの上部（目的によっては低部）に注入し，所定の高速回転で遠心分離を行い，静止時に分離された試料を抽出する。

これに対しゾーナル遠心法は，回転しているロータの中に遠心力の方向に次第に濃くなる密度勾配液を作成し，分離しようとする試料をロータの中心部（目的によっては外周部）に注入し，所定の高速回転で遠心分離を行い，分離された試料を回転中に抽出する。

図1　65P形 日立分離用超遠心機

図1に65P形分離用超遠心機の外観，図2に水平ロータを使った密度勾配遠心法とゾーナル遠心法の比較，図3にゾーナル遠心システムを示す。

* 日立工機（株）

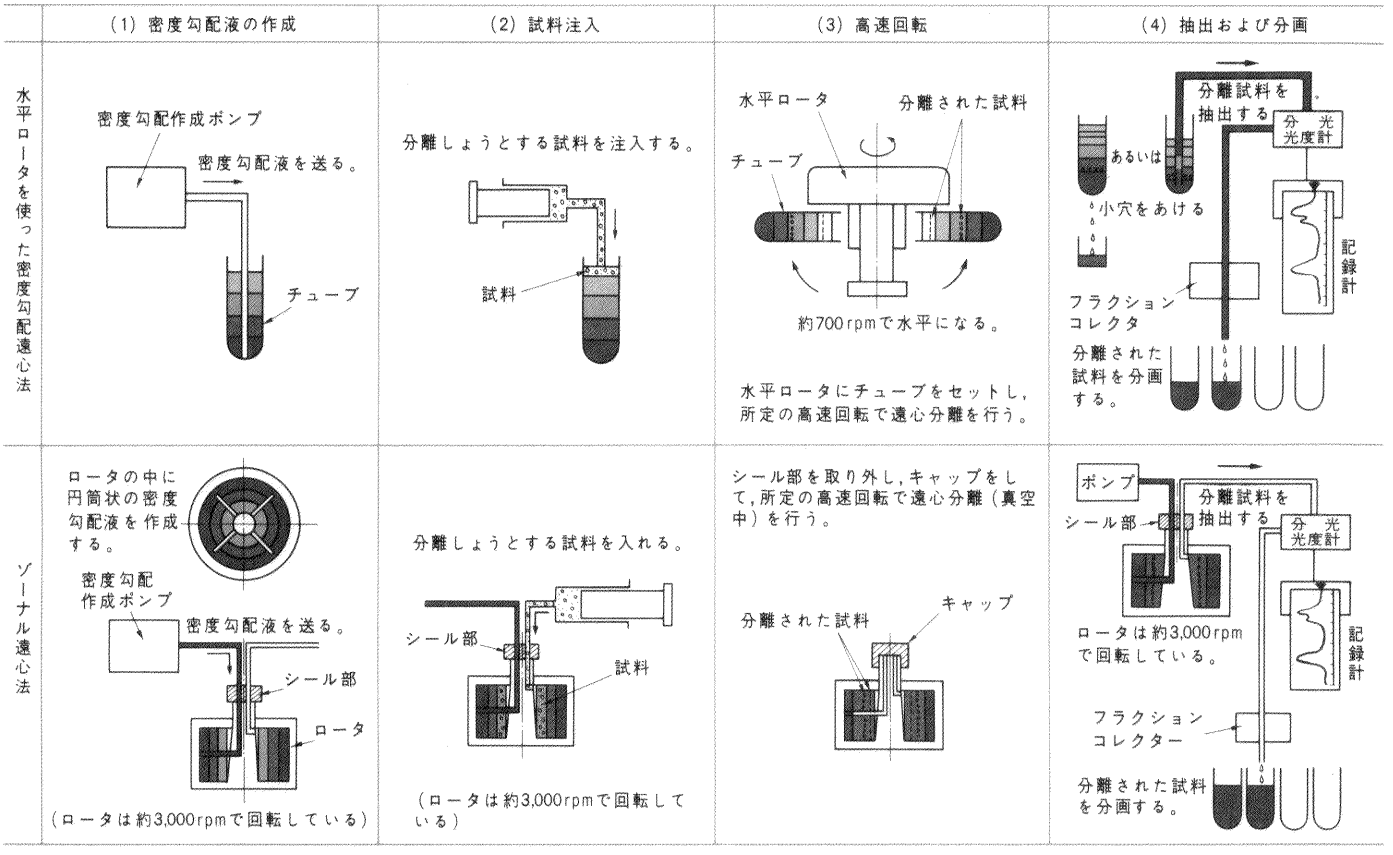


図2　水平ロータを使った密度勾配遠心法とゾーナル遠心法の比較

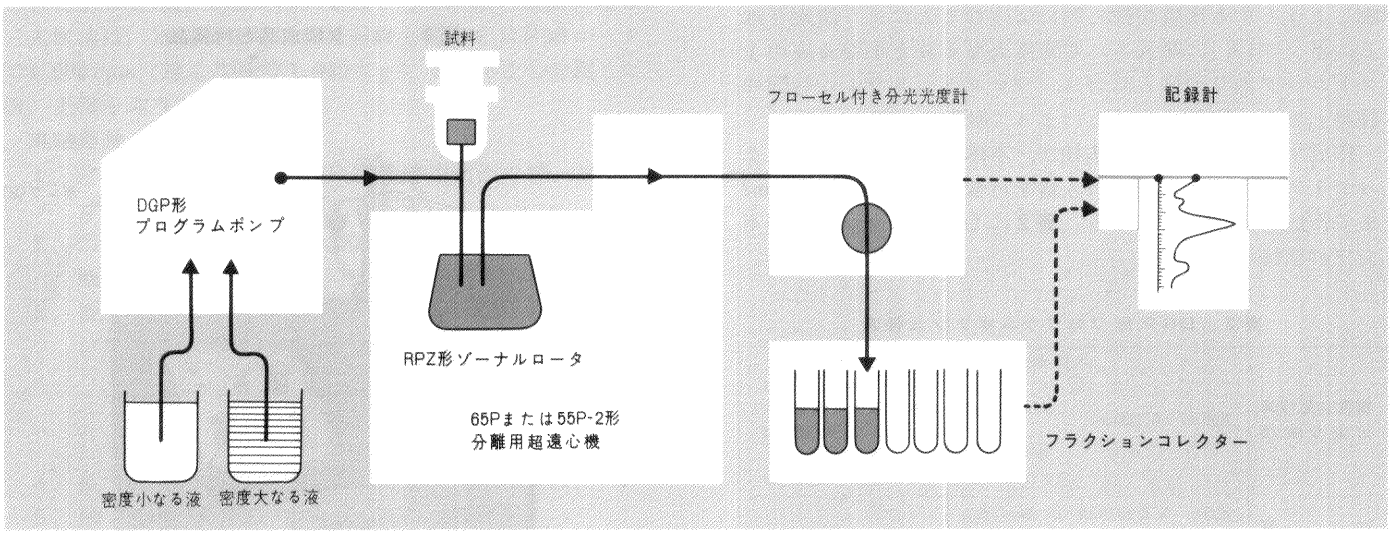


図3　ゾーナル遠心システム

2．ゾーナルロータの構造および仕様

図4にロータ構成品と付属品の外観を示す。ロータは，ロータ本体，セプタ，カバーより成る。ロータ室内部は，4枚の羽根をもったセプタにより4つの扇状形に分けられている。セプタの羽根にはロータ室の外壁に通じる穴と中心部に通じる穴があけられており，ロータ室に密度勾配液あるいは試料を注入，抽出する場合に使用する。

シール部は，回転しているロータに密度勾配液，試料を注入，抽出する場合に使用し，低速で回転しているロータに取付けまたは取外しを行う。ロータに取付けられたシール部はガードプレートにより保持される。シール部には4本のパイプがあり，2本は密度勾配液あるいは試料の注入，抽出用で，他の2本はシール部を冷却する場合，冷却水を流すために使用する。

キャップは，密度勾配液，試料を注入後，シール部を取外し，真空中で所定の高速遠心分離を行う際，ロータ内の溶液を密封するのに使用する。**表1**にゾーナルロータの仕様を示す。

表1．ゾーナルロータ仕様表

形式	材質	最高回転数 (rpm)	最大遠心加速度 (×g)	最大容量 (ml)	回転半径 (cm)	重量 (kg)
RPZ48T	チタン合金	48,000	171,800	660	Rmax 6.7 Rmin 2.3	7.4
RPZ35T	チタン合金	35,000	121,800	1,690	Rmax 8.9 Rmin 2.2	15.4
RPZ35	アルミ合金	35,000	91,300	660	Rmax 6.7 Rmin 2.3	4.6
RPZ22	アルミ合金	22,000	48,000	1,690	Rmax 8.9 Rmin 2.2	10.3

3．DGP形プログラムポンプの概要と仕様

プログラムポンプはゾーナルロータの中に密度勾配液を作成したり，または分離後の試料を抽出する場合に使用する。**図5**にDGP形プログラムポンプの外観を示す。

プログラムポンプは，ポンプ（A），（B）の2組の送液部により構成される。ポンプ（A）は，本体前部のハンドルにより吸入量（ストローク）を調整することができ，ポンプ（B）の吸入量（ストローク）は常にポンプ（A）の吸入量の$\frac{1}{2}$になっている。

ポンプ（A），（B）のピストンの動きは逆で，ポンプ(A)が吸入工程にあるときポンプ（B）は吐出工程にあり，流出液の切れを少なくしている。

密度勾配の形は，密度大なる液と小なる液を準備し，ポンプ(A)に吸入される2液の吸入割合を制御して作成する。吸入割合は，プログラムドラムにはり付けるシートを，作成しようとする密度勾配の形に切込むことにより決定される。ポンプ(A)に吸入される密度大なる液と小なる液の1ストローク当りの吸入割合は，プログラムドラムが時間の経過とともに回転することによって制御される。

作成する密度勾配液の体積は，本体前部のハンドルによって1ストローク当りの吸入量を可変とし，200～6,500mlまで作成することができる。**表2**にDGP形プログラムポンプの仕様を示す。

表2．DGP形プログラムポンプ仕様表

密度勾配作成可能な体積	200ml～6,500ml ギヤヘッド(A)を使用した場合：200～670ml ギヤヘッド(B)を使用した場合：570～1,900ml ギヤヘッド(C)を使用した場合：1,960～6,500ml
流量	50Hz 5.6ml/min～37.6ml/min 60Hz 6.8ml/min～45.2ml/min
流量安定性	±1%以内（室温15℃～55℃の変化に対して） ±2%以内（圧力0～5kg/cm²の変動に対して）
寸法および重量	幅34.0×奥行44.0×高さ63.0(cm)，40kg
電源	AC 100V±5V，2A，50/60Hz

4．ゾーナルロータを使った分離例

ゾーナルロータとDGP形プログラムポンプを用いてインフルエンザワクチンと人血清の分離を行ったので，以下にその結果を述べる。

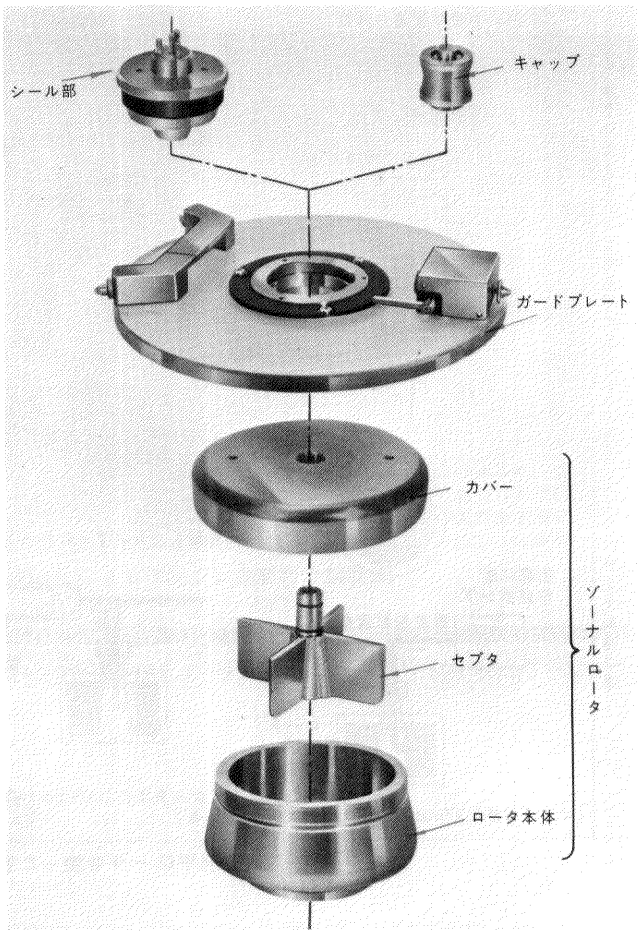


図4　ロータ構成品と付属品

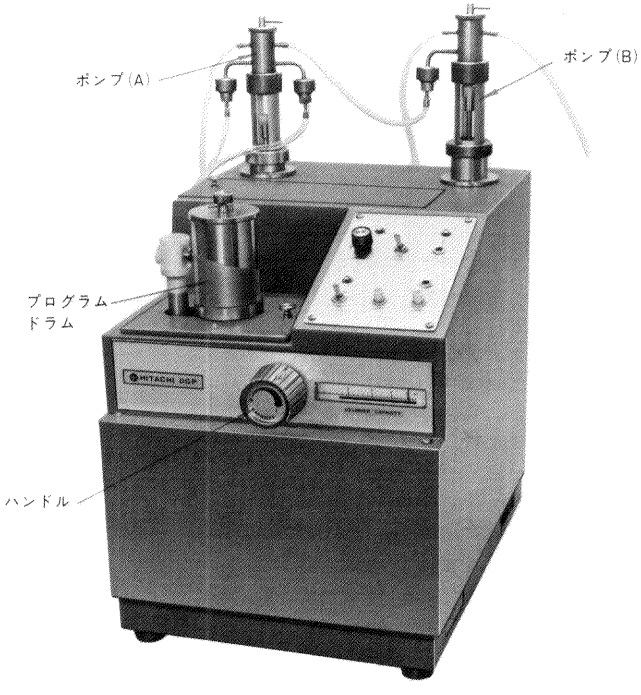


図5　DGP形プログラムポンプ

4.1 インフルエンザワクチンの分離

インフルエンザワクチンは100nm程度の球形粒子で，沈降定数が500～700S（Sは，Svedberg定数）であることが知られており，短時間に結果を得るには好適な試料である。

実験条件

1．使用機械およびロータ　65P形分離用超遠心機，RPZ 48Tロータ
2．回転数および分離時間　40,000rpm，20min
3．Performance Index　$P_i=16.4\times10^8$
4．密度勾配液および形状　サッカロース液，10%～60%（1.04g/ml～1.28g/ml），直線形
5．試料の量　30ml
6．抽出速度　25ml/min（ロータ回転数3,000rpm）
7．分析装置および条件
　分光光度計　日立124形（フローセル使用）
　記録計　日立QPD 34形
　波長　260nm（スリット幅0.5）
　スケール　ABS 0－2
　記録速度　5mm/min

図6に，インフルエンザワクチンの分離結果を示す。

4.2 人血清の分離

人血清の分析は，電気泳動法が主流であり，遠心分離法は精度が悪いといわれている。しかし，遠心分離法は分離された試料を抽出するには欠くことのできない方法である。

人血清は，採血後3時間放置し，上澄部をRP30ロータで4,000rpm（遠心加速度1,940×g），20min遠心分離した後，上澄を取り，試料とした。

実験条件

1．使用機械およびロータ　65P形分離用超遠心機，RPZ 48Tロータ
2．回転数および分離時間　48,000rpm，20h，5℃
3．密度勾配液および形状　サッカロースとKBrを重量比2：1で混合し，密度は1.0～1.2（g/ml）とした。直線勾配（ただし，溶媒に0.001%のEDTAを加えた）
4．試料の量　10ml（ロータ外周に入れた）
5．抽出速度　21.2ml/min（ロータ回転数3,000rpm）
6．分析装置および条件
　分光光度計　日立124形（フローセル使用）
　記録計　日立QPD 34
　波長　280nm（スリット幅0.5）
　スケール　ABS 0－2
　記録紙の送り　5mm/min

図7に，人血清の分離結果を示します。

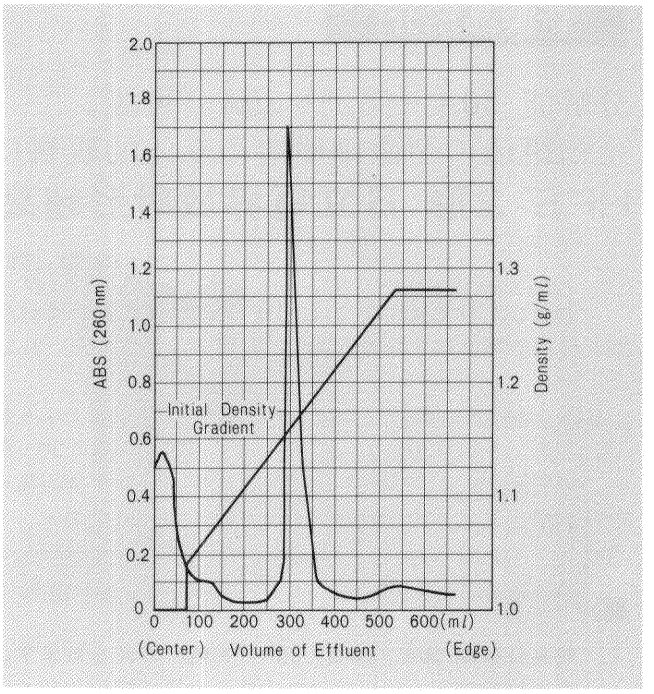


図6　インフルエンザワクチンの分離結果

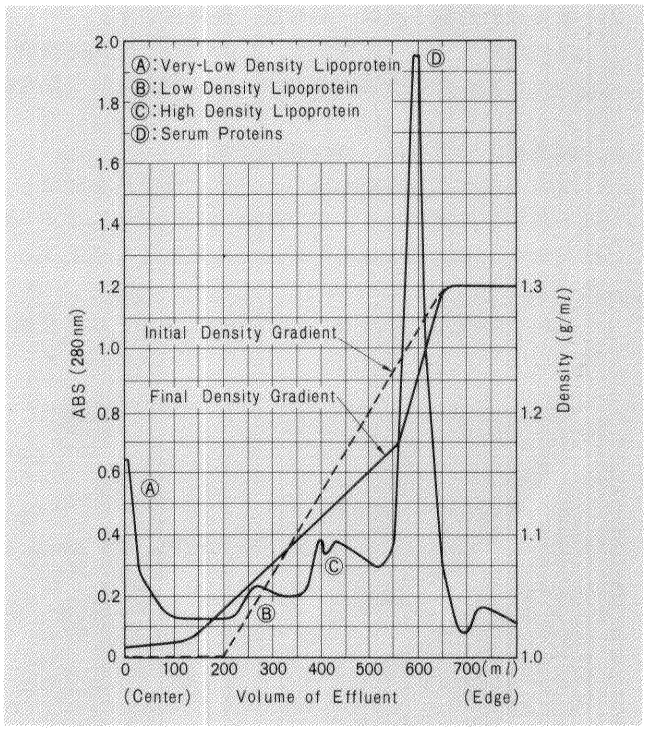


図7　人血清の分離結果

参考文献

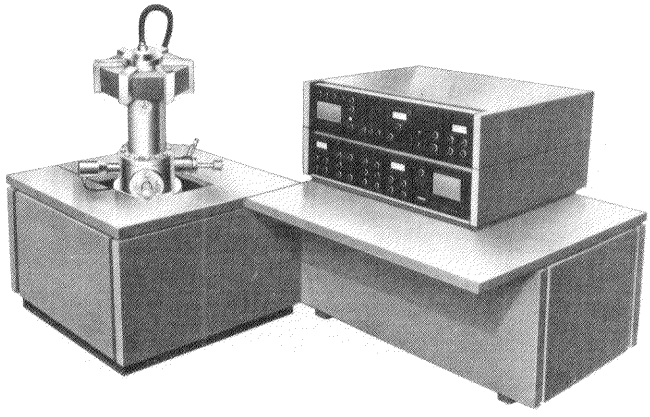
1）Anderson, N.G：The Development of Zonal Centrifuges, Monograph 21.（1966, J. Natl. Cancer Inst）
2）De Durve, C. . Berthet, J.：Biophys. Chem, 9. p. 325-369(1959)
3）東，石田：ウィルス学，p.676（和44－6）
4）井上，小谷：理化学辞典，p. 707（1953）

新製品紹介

分解能 50Å（保証）30Å（可能）
生物組織の超微細構造の立体的観察に偉力を発揮する
HFS-2形 日立電界放射形超高分解能顕微鏡

このたび，日立製作所では，HFS-2形日立電界放射形超高分解能顕微鏡を発表し，日製産業(株)より発売いたしました。

HFS-2形は，高輝度がえられる電界放射形電子銃と超高真空排気系の採用によって，従来不可能であった30～50Åの分解能がえられる画期的な装置です。特に生物組織の超微細構造を立体的に観察する研究に大いに役立てることができます。



■特　長

1．超高分解能 50Å（保証）30Å（可能）がえられます。

電界放射形電子銃の採用により，世界で最初に50Å以下の2次電子分解能を実現しました。

2．電界放射形電子銃は，高輝度，長寿命です。

従来の熱電子銃に比較して，1,000倍以上の高輝度がえられます。また冷陰極のため，ほぼ半永久的な長寿命をもっています。

3．超高真空排気系は，操作簡単です。

高度の超高真空技術を用いた完璧な真空系を採用し，電子銃室の真空度は 5×10^{-10}Torr以下が容易にえられ，長寿命の冷陰極電子銃のためほとんどあける必要はありません。

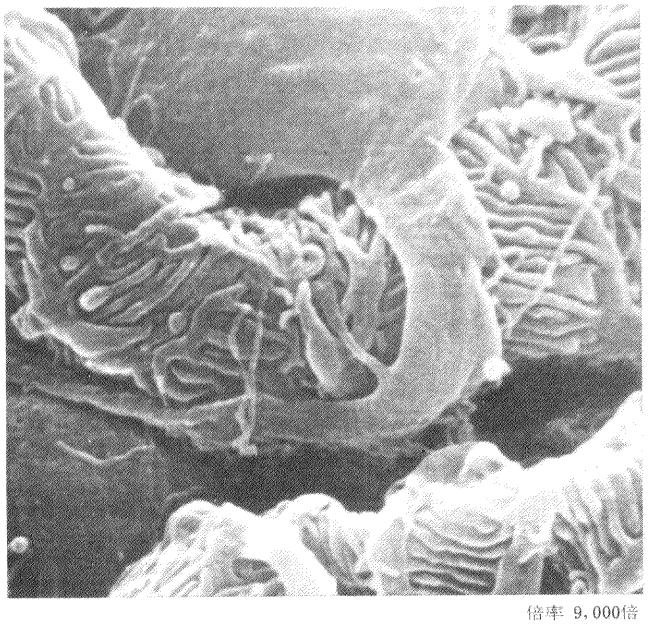
試料室の真空度は，5×10^{-7}Torr以下で，試料交換は数分以内でできます。

4．コンタミネーションがありません。

清浄な超高真空系の採用により，試料をはじめ，シボリまでコンタミネーションがなく，鮮明な像を長時間観察できます。

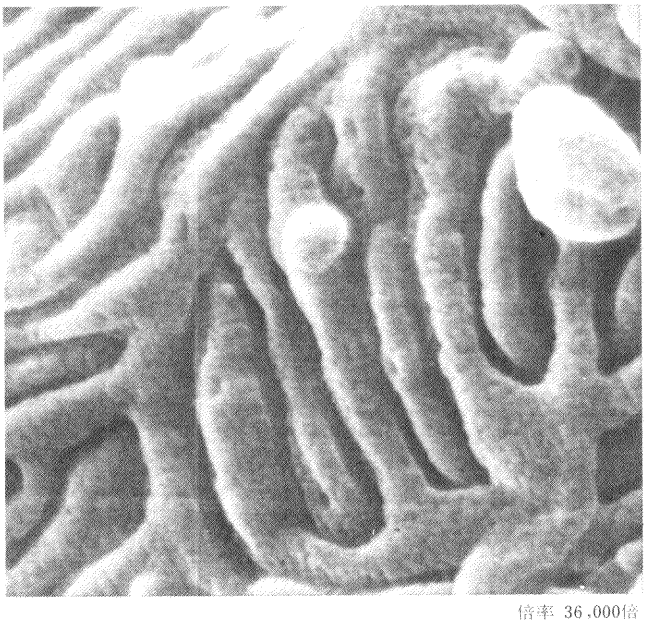
5．試料室は機能的な構造になっています。

標準試料ステージ，透過ステージ，X線分析装置などの取付けができ，耐超高真空に設計されています。



倍率 9,000倍

●ネコの腎臓の糸球体（尿をつくる小体）の一部分の表面像
新潟大学医学部解剖学　藤　田　恒　夫　教授ご提供



倍率 36,000倍

●ネコの腎臓のタコ足細胞
新潟大学医学部解剖学　藤　田　恒　夫　教授ご提供

電磁式自動送り方式を採用
高精度，高信頼性の薄切ができる
MUM-2形 日立超ミクロトーム

このたび，日製産業㈱では，日立工機㈱が新たに開発したMUM-2形 日立超ミクロトームを発売し，去る5月23日より3日間，岡山大学にて開催された第28回日本電子顕微鏡学会に出品展示し大きな関心を集めました。

MUM-2形は，自動送りに電磁式と機械式を併用し，電子顕微鏡用の超薄切片から，光学顕微鏡領域の厚い切片まで，広範囲の厚さの切片がえられる，信頼性の高い超ミクロトームです。

最近の電子顕微鏡観察法の進歩に伴い，超薄切片法の分野においても，さまざまな材料，さまざまな厚さや大きさの切片など超ミクロトームに対する非常に広範な能力が要求されつつあります。

MUM-2形は，長期間にわたる研究開発と，広い分野の研究者各位の御指導により，これら最近の傾向に最も適合するものとして製作された新しい超ミクロトームです。

■ 特　　長

1．信頼性の高い超薄切性能をそなえています。

■ 新しい送り機構，電磁式自動送り方式を新たに採用，超薄レンジにおいて，高精度の薄切ができます。

■ 重力式の切削方式を採用し，切削速度の調節巾も広く多様なテクニックを駆使できると共に，広い範囲の材料の切削に耐える高剛性設計ですので，全体的に信頼性の高い超薄切性能をそなえています。

2．きわめて広い切削厚さの調節巾をもっています。

■ 電磁式送りにて“ULTRA THIN”“THIN”の2段階に切替でき，それぞれ40～1,600Å/stroke，160～7,000Å/strokeの自動切削ができます。

■ 機械送りにて0.6μ～5μ/strokeの自動切削ができます。

3．忠実度の高い制御ができます。

■ 電磁制御方式により，送りの応答性が速くなっています。“HOLD”モードは，刃合せポイントにミスを生じません。

■ モータ駆動ナイフステージは，迅速な刃合せができ，超FINEの“マニュアル”ノブは，円滑で軽快な調節ができますので，刃合せの作業が効率よく，適確に行うことができます。

■ 仕　　様

1．自動薄切

(1) 電磁式自動送り

“ULTRA THIN”レンジ　40～1,600Å/stroke

“THIN”レンジ　160～7,000Å/stroke

(2) 機械式自動送り

“COARSE”レンジ　0.6μ～5μ/stroke

(3) 総送り量指示トラベルメータ付き

2．手動送り

(1) プッシュボタン（モータ駆動）による手動コントロール

速度　2段切替

(2) 手動ツマミによる微細送り

0.62μ/div.

3．ナイフステージ

(1) ナイフステージ　**ワンタッチ着脱方式**

(2) 調節要素　ガラスナイフ刃高，前後方向，左右方向，水平面内回転，ナイフにげ角

(3) ナイフホルダ　ガラスナイフ，ダイアモンドナイフ共用

4．試料アーム

(1) 試料ホルダ

コレットタイプホルダ　2種各1個

バイスタイプホルダ　1個付属

(2) 切削方向

縦方向，ホルダ回転可能

■ 標準付属品

(1) 実体顕微鏡	ニコンSMZ形	1台
(2) 試料ホルダ		
コレット形（A）	00，0番用	1個
コレット形（B）	1，2，3番用	1個
(3) トローフ		10個
(4) プラスチックシールド		1個
(5) 標準工具		1式

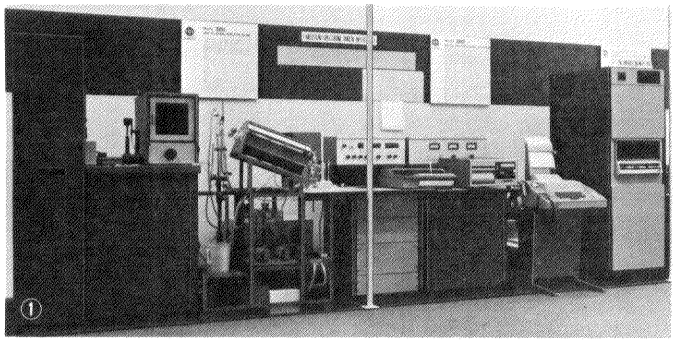
フラッシュ

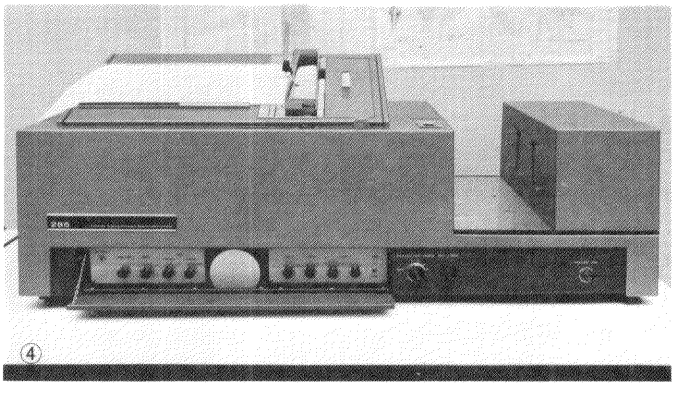
日立，国際分析化学会議付設展示会に新製品を出品

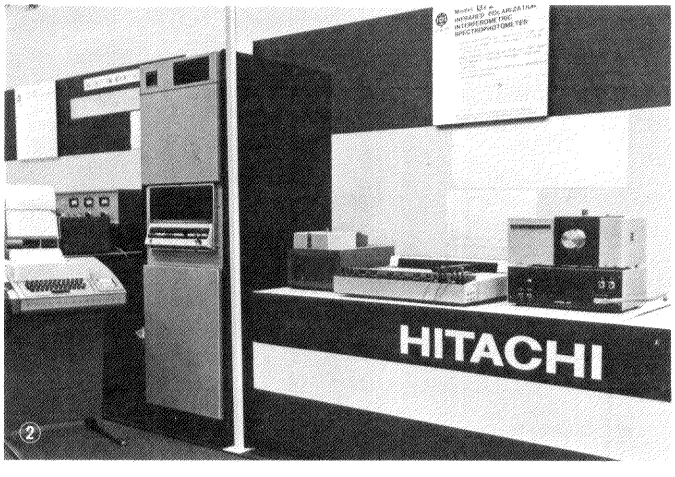
去る4月3日より5日間，国立京都国際会館において国際分析化学会議が開催され，海外より160名，国内より約300名の多数の方々が参加されました。

同時に設けられた展示会に，日立では下記の製品を展示，実演し，好評を博しました。

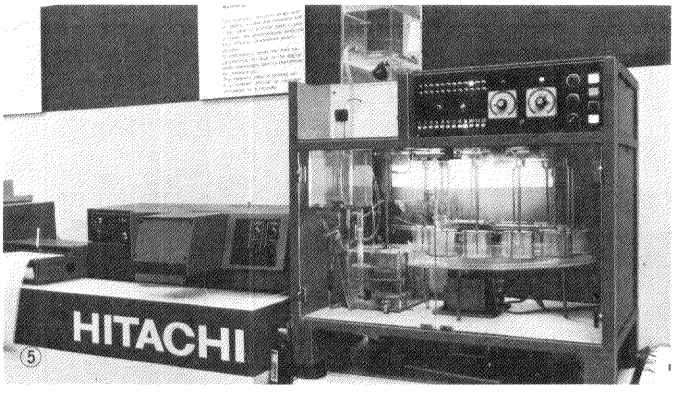
- 002形　日立理化学機器データ処理装置
  日立GC質量分析計システム
  日立高周波プラズマスペクトル分析装置システム ①
  日立近赤外偏光干渉分光装置システム ②
- RM-50GC形　日立GC質量分析計 ③
  MK-17形　日立高速マスマーカ ③
  MG-341形　日立間接試料導入装置 ③
- R-24形　日立高分解能核磁気共鳴装置
  R-241形　日立二重共鳴付属装置
- 285形　日立赤外分光光度計 ④
- 072形　日立近赤外偏光干渉分光装置
- 156形　日立ディジタル2波長分光光度計
  156形用　日立錠剤自動崩壊溶出装置 ⑤
  156形用　日立薄層クロマト付属装置 ⑥
- 356形　日立2波長／自記分光光度計
  356形用　日立ラピッドミキシング付属装置
  356形用　日立励起光照射付属装置
- 208形　日立原子吸光分光光度計
  208-0030形HGA-70形用　日立アダプタ
- 300形　日立高周波プラズマスペクトル分析装置
- 073形　日立ガスクロマトグラフ
  日立ガスクロマトグラフ用炎光光度計検出器（FPD）
- 034形＋203形　日立けい光モニタ液体クロマトグラフ ⑦
- 630-C形　日立液体クロマトグラフ
- 403形　PERKIN-ELMER原子吸光分析装置
  HGA-70形　フレームレスアトマイザ
- 2014形　esa Multiple Anodic Stripping Analyzer ⑧


①

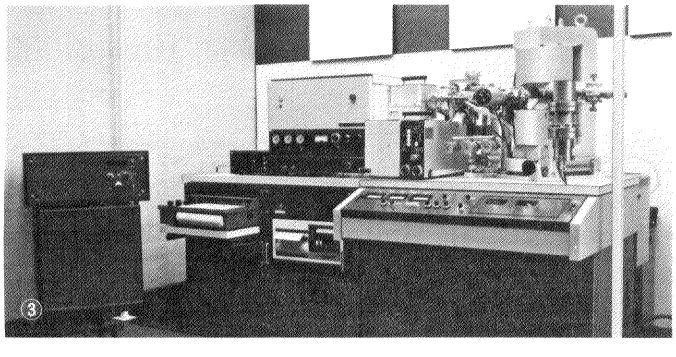

④

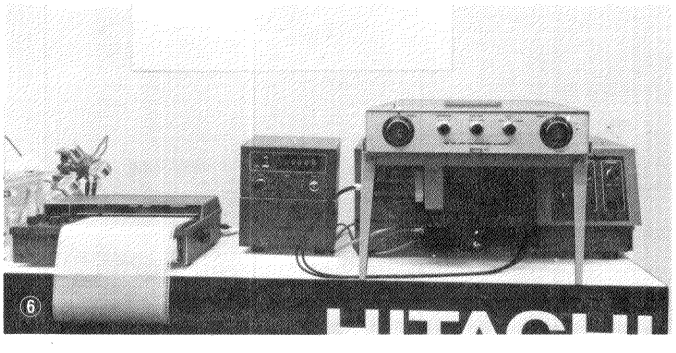


②



⑤


③


⑥

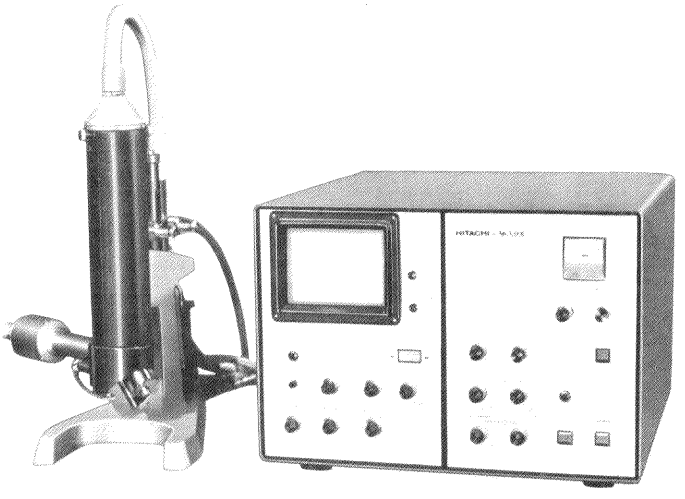
分解能300Å　倍率30～40,000倍
卓上形の“ミニセム”

MSM-2形 日立－明石走査電子顕微鏡

このたび，日製産業㈱では，㈱明石製作所と㈱日立製作所および日製産業㈱の業務提携による製品の第一弾として，MSM-2形 日立－明石走査電子顕微鏡を発表いたしました。

MSM-2形は，世界最初の卓上形の走査電子顕微鏡で鏡体および制御部を通常の事務机の上に設置できるコンパクトな構造をもち，小形ながら必要な機能は充分備えており，分解能も使用頻度の最も高い倍率を充分カバーしうる300Åを保証しています。

2台目の走査電子顕微鏡として，あるいはルーティン用の装置として，“ミニ・セム”をご活用ください。

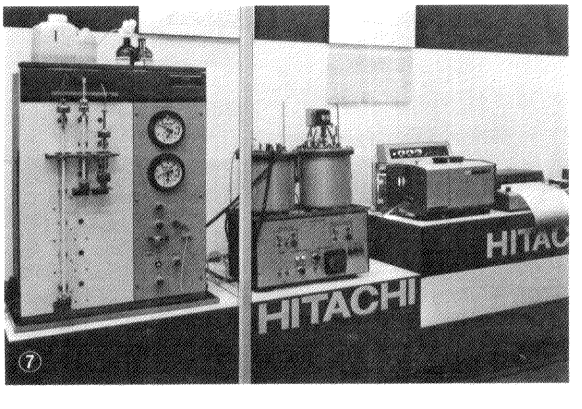


■特　長

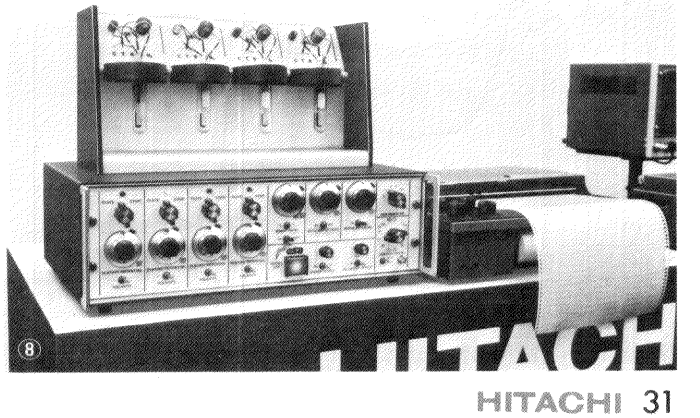
1. 卓上形で，専用の部屋も不要で，どこにでも簡単に設置できます。
2. 小形ながら，300Åの分解能，最高40,000倍の倍率，ラピッドスキャンなど，充分な機能を備えています。
3. 鏡体が小形のため，排気時間はわずか3分以内で排気操作はきわめて容易です。
4. ラピッドスキャンは，動きのある像を容易にとらえることができ，ピント合せ，非点補正，視野移動などがきわめて容易に行なうことができます。
5. 本格的な3段レンズ系を採用，しかも軸合せ不要の高精度を実現しました。
6. フィラメントの交換は，フィラメントとウェーネルトを一体にしたカートリッヂの交換により行ない，ウェーネルトの芯合せも全く不要です。鏡体内の手入れもインナースリーブとアパーチュアを一体にした「保護筒カートリッヂ」をワンタッチで交換すればよく，このカートリッヂは使い捨て方式です。したがって，保守に専門的知識は全く不要で，どなたにでもお使いいただけます。

■仕　様

分解能	300Å 保証
倍　率	×30～×40,000　16段切替
加速電圧	15 kV
非点補正	電磁式
試料寸法	15 mmφ　10 mm厚
ブラウン管	7形角形（120×90 mm）
撮影用モード付き	ワンフレームストップ等
電気的視野移動付き	
排気時間	大気圧より3分以内
所要電力	100 V　AC　1 kVA



⑦


⑧

新製品紹介

512チャネルのメモリで 4096チャネルの分析精度をもち
1024 2048チャネルまでメモリの拡張ができる

505形 日立マルチチャネル分析装置

505形 日立マルチチャネル分析装置は，4096チャネルの高精度，高速度なA/D変換器と512から2048チャネルのICメモリをもつ最新形パルス波高分析器で，特にGe(Li)，Si(Li)などの半導体検出器によるγ線，X線あるいはα線の高分解能エネルギー分析に最適です。この装置は，パルス波高分析のほかにマルチスケーラの機能をもち，メスバウワ分析，光電子分析(ESCA)，中性子飛行測定など種々の目的に便利にお使いいただけます。

■特　長

1．4096チャネルと同一の高精度をもっています。

精密なディジタルベースライン方式と4096チャネルのA/D変換器を採用していますので，512チャネルのメモリでも任意のエネルギー領域を高精度で分析することができます。

2．メモリの拡張が容易です。

プリント基板を1枚あるいは3枚追加するだけで，512チャネルから，1024チャネルあるいは2048チャネルにメモリを増設することができます。

3．独特なデータ処理機能をもっています。

データのスムージング，チャネルシフトによるピークマッチング比較校正，レベルシフトによるバックグランドレベルの消去，2つのデータ間の加減算，倍数乗除などの処理がスイッチ操作で簡単にできます。

4．チャネルマークで任意のエネルギー範囲が選べます。

上・下限一対のディスクリミネータで任意の測定範囲，任意のチャネル間のアナログおよびディジタル読出し，ピーク面積の積分読出しなどができます。

5．種々のディジタル表示ができます。

測定時間，測定回数，記憶内容あるいは積分値，チャネル数あるいはチャネルシフト量が，それぞれの動作状態に応じて表示されます。

6．外部とのデータ読出し，書込み，転送ができます。

外部のパンチャ，磁気テープ，あるいはコンピュータとのオンラインデータ転送ができます。

7．高速マルチスケーラ機能をもっています。

10μsec～50sec／チャネルが高速で，しかも広範囲にわたっていますので，非常に多くの目的に使用できます。また，プラグインユニットを追加すれば，0.2μs／チャネルの飛行時間分析が可能です。

8．NIM規格プラグイン方式です。

リニアアンプ，高圧電源，飛行時間分析ユニットなどNIM規格のユニットを使用することができます。

9．長寿命，高安定な装置です。

MSI，ICなどの採用で，非常に長寿命が維持でき，0℃～40℃の温度範囲で安定に動作します。

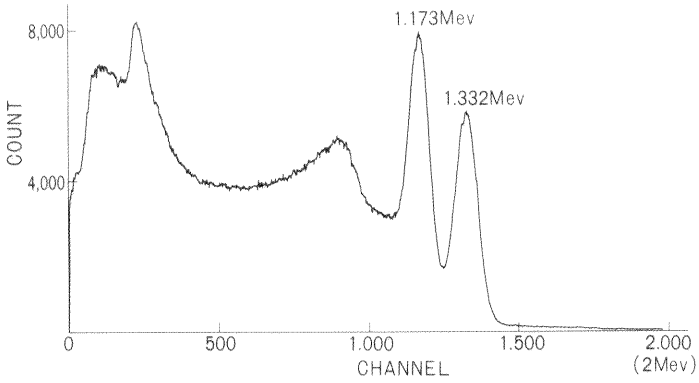


図1　NaI(Te)検出器によるCo^{60}γ線スペクトル

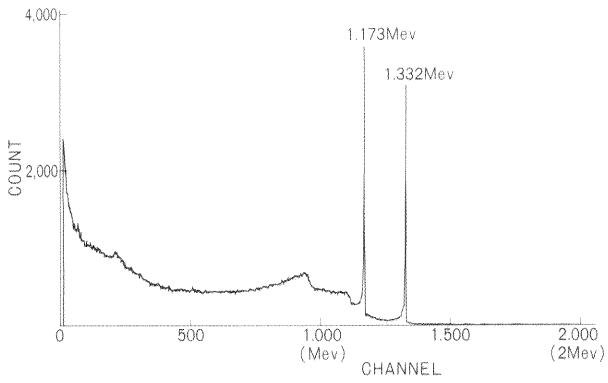


図2　Ge(Li)γ線用半導体検出器によるCo^{60}γ線スペクトル

電量滴定法により，微量水分を自動測定する標準液と計算の不要な，ディジタルアクアカウンタ
AQ-1形 平沼ディジタル微量水分測定装置

このたび，日製産業㈱では，平沼産業が新たに開発したAQ-1形平沼水分測定器を発売いたしました。

AQ-1形は，カールフィッシャー法にもとずいた，ルーティン分析用の微量水分自動測定装置で，測定方法に電量滴定法を応用していますので，従来のカールフィッシャー滴定法にくらべて種々のすぐれた特長をもっています。終点の検出は自動化され，測定値はμgH_2Oで直接ディジタル表示されますので，個人誤差のない正確な読取り，高精度の測定ができます。試料1g±0.15gを正秤し，その値をCOMPENSATORに設定すれば，ppmとして直読できます。

また，臭素価の測定も，スイッチ切替により水分同様行うことができます。

■特　長

1．電量滴定法を応用していますので，ビュレットは不要で，試薬の熱膨張の心配もなく，KF試薬の力価検定も必要ありません。
2．発生液は繰返し使用できますので，能率的かつ経済的です。
3．操作は容易で熟練者は不要です。個人誤差がなく，どなたにでも操作できます。
4．測定値は，水分の絶対量がμgH_2Oにて4桁ディジタル表示されますので，従来のようなビュレットの読取りや，複雑な計算は必要ありません。
5．試料採取量は少量で，微量の水分が正確に測定できます。
6．COMPENSATORを備えていますので，試料の秤量に対して±15%の範囲で表示を補正することができ，またppmの表示もできます。
7．臭素価の測定もできます。
8．コンパクトな卓上形で，場所をとらず，移動が容易です。

■用　途

1．**水分測定**
液体，固体*，気体*試料全般
ただし，つぎのような試料は測定が困難です。
○従来のカールフィッシャー法で測定困難な試料
○発生液中で，ヨウ素イオンの電解酸化を妨害する試料
＊固体，気体の試料は，アダプタをご使用ください。

2．**臭素価測定**
石油製品など

■測定原理

カールフイッシャー法による水分定量法は，過剰に存在するピリジン，メタノール，二酸化イオンを成分とする系の中で，1Mの水が1Mのヨウ素によって滴定されることを利用しています。通常カールフィッシャー試薬の中には，これらの物質はヨウ素に対して少なくとも3倍以上存在していますので，一度水を滴定した廃試薬もこれに新たにヨウ素を追加すれば，再び新しい試薬と同様に使用することができます。このことより，電量滴定法では，反応に必要なヨウ素は，発生液に存在するヨウ素イオンを電解酸化することにより供給されます。

AQ-1形では，滴定セル中の水分がなくなった終点の電位をあらかじめ装置に記憶させておき，その電位になるまでの電気量（定電流であるため電解時間）を測定することにより，水分がμg単位でディジタル表示されます。

測定後も，発生液は水分のない終点電位に常に保持されていますので，つぎの試料をくり返して測定することができます。終点検出には，双白金電極を微小の電流で分極した定電流電位差法を利用しています。

一般のカールフィッシャー試薬の化学反応は，試料によってかなり遅いため，AQ-1形に付属している発生液は，反応を速くするために特別な考慮がはらわれています。

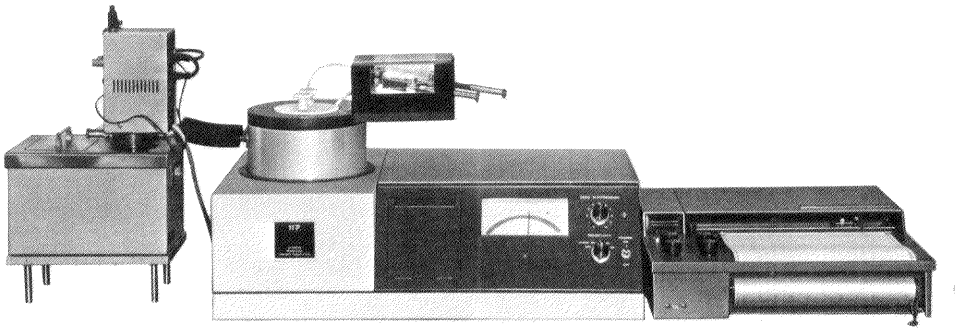
石油製品などの炭化水素の不飽和度を表わす尺度として，臭素価という値が使われますが，臭素価の測定においても，水分測定と同様の原理にもとずいて，臭素イオンを含む酸性の発生液中で電解することにより測定することができます。

60～200,000の低分子から高分子まで
簡単な操作で，正確な分子量測定ができる

117形 日立分子量測定装置

117形は，日立が新たに開発した蒸気圧平衡法に基く最新の分子量測定装置です。非常に高い感度と安定度をもち，広範囲の分子量領域にわたって正確な数平均分子量が得られます。

有機合成化学，石油化学，臨床医学，生化学，食品工業，油脂工業などにおける基礎研究や品質管理など，きわめて広い分野にご使用いただけます。



■特　長

1．一つの検出器で，すべての測定ができます

測定温度や溶媒の種類により，その都度検出器を変えるわずらわしさがありませんので，能率的な分子量の測定ができます。

2．広範囲な測定温度が選べます

室温 +10℃～130℃ まで測定室の温度を任意に変えることができます。

3．分子量の測定範囲が広い

分子量は60～200,000の広い範囲にわたって，正確な数平均分子量測定ができます。

4．水溶媒でも有機溶媒なみの高感度が得られます

温度変化の影響を補償する新方式の検出回路を採用していますので，安定度が高く，蒸気圧の低い溶媒系でも高感度で測定できます。

5．データの記録が可能です

不平衡電位直読方式を採用していますので，ペンレコーダあるいはディジタルボルトメータとプリンタの組合せで，データの記録ができます。すなわち，温度平衡の過程がそのまま記録されますから，正確に測定結果の判定ができます。

■構造上の特長

1．試料を予熱する必要がありません

試料室から溶液は細いステンレスパイプを通じて滴下されますので，送液途中で加熱され，予熱の必要がありません。

2．液滴はサーミスタ先端に保持されます

サーミスタ先端は150メッシュの白金鋼をかぶっており，液滴を安定に保持します。

3．検知器の脱着が容易です

セルは取外して，簡単に洗浄ができるよう考慮されています。

4．温度変化の影響を受けません

電気系の主要部は恒温槽に入っていますので，恒温水を循環させることによって，5倍のベースライン安定性が得られます（循環恒温槽は特別付属品です）。

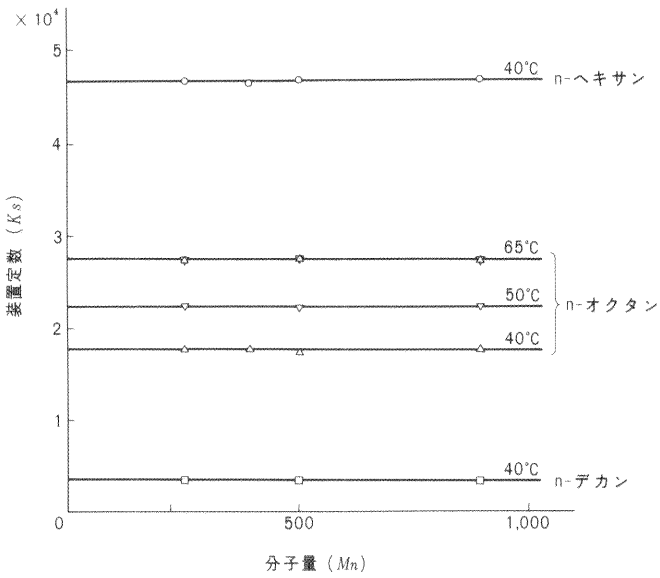
5．117形は装置定数の分子量依存性がありません

分子量の計算は既知試料で求めた装置定数から次式によって得られます。

$$Mn = \frac{K}{\Delta V/Cs}$$

Mn：数平均分子量
ΔV：測定電圧
Cs：試料濃度
K：装置定数

それゆえ，MnによりKが変化してはなりません。



測定試料　$C_{18}H_{38}$(254)，　$C_{28}H_{58}$(394)，　$C_{36}H_{74}$(506)，
トリステリリン（891）　ア　測定試料　C_{18}
測定溶媒　n-ヘキサン，　n-オクタン，　n-デカン

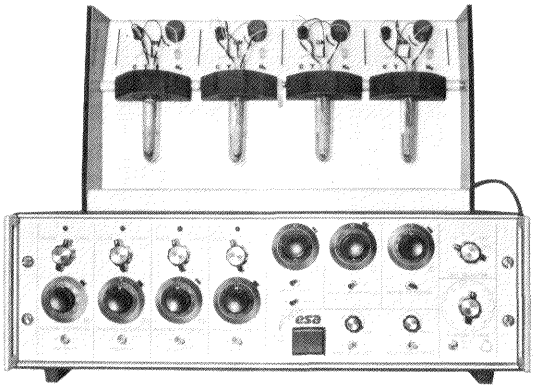
生体試料，排水，河川水中の微量金属を高感度で分析する

2014形esa陽極剥離分析計　MULTIPLE ANODIC STRIPPING ANALYZER

このたび，日製産業㈱では，ENVIRONMENTAL SCIENCES ASSOCIATES. INC (esa) 製の2014形陽極剥離分析計（以下「2014形」）の取扱を開始いたしました。

2014形は，電気化学分析法の一つであるAnodic Stripping Voltammetry（ASV法）を応用した微量金属の定性，定量分析装置です。ASV法は，基本的には，従来のポーラログラフと同じ原理に基いていますが，電極の電位を逆方向にスイープすることにより，ポーラログラフに比較して約10^4倍の検出感度が得られます（10^6～10^{10}M）。これは，フレームレス原子吸光分析装置の検出感度に匹敵するものです。

2014形は，微量の試料で高感度の分析ができますので，生体試料（血液，尿を含む）に最適です。また，遊離金属イオンと，有機物などと結合した金属とを分けて分析できますので，排水，河川水の分析にも優れた威力を発揮します。



■ 特　長

1. **微量金属の定性，定量ができます。**
2. **少量の試料で分析ができます。**
   血液の場合　50μℓ
3. **高感度で分析できます。**
   Cd: 0.05ng　　Cu: 0.05ng
   Pb: 0.10ng
4. **非破壊的な分析ですから，測定試料を回収して，他の分析に供用できます。**
5. **遊離金属イオンと錯化合物中の金属とを別々に分析できます。**
6. **複数の金属（たとえば，血液中のCd, Cu, Pb）を同時に分析できます。**
7. **記録計，乾燥窒素（試料溶液攪拌用）以外に，特別な装置が不要です。**

■ 測定原理

試料溶液に電極をそう入し電位をかけると，溶液中の金属イオンは電極表面で還元され捕集（プレーティング）されます。次にこの電極電位をプラス方向へスイープさせると，電極表面上の還元された金属は，各々の金属固有の電位で酸化されてイオンとなり，電極から剥離（ストリッピング）されます。このとき流れる電流は剥離（捕集）された金属の量，すなわち溶液中の金属の濃度に比例するため，記録計のチャートから電位と電流を読取ることによって，微量金属の定性，定量分析ができます。

ASV分析では（その他の電気化学分析においても同様），電極の良否が分析結果に大きな影響を与えます。

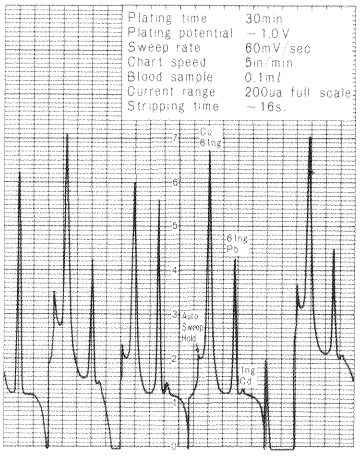
2014形ではパラフィンを浸透させたグラファイト棒に水銀をコーティングした合成水銀グラファイト電極（CMGE）を使用していますが，このCMGEは他の電極にない数々の特長があり，再現性，感度ともに優れた分析を保証しています。

■ 仕　様

プレーティングモジュール	4個，4試料同時分析
プレーティング電圧	+2.0～−2.0V
スイープ率範囲	0～±100mV/s
感度切換範囲	0.1μA～5mA
感　度	Cd　0.05ng
	Cu　0.05ng
	Pb　0.10ng
感　度	Hg　1～5ng
分析可能金属	Sb, Bi, Cd, Cu, Au, Pb, Hg, Ag, Tl, Zn

2014形のほか次の装置が用意されています。

2014P形　溶媒クリーニングシステム
PMI　1014S形　4セル追加ユニット
SA　2011形　ハンディ形陽極剥離分析計　1セル用



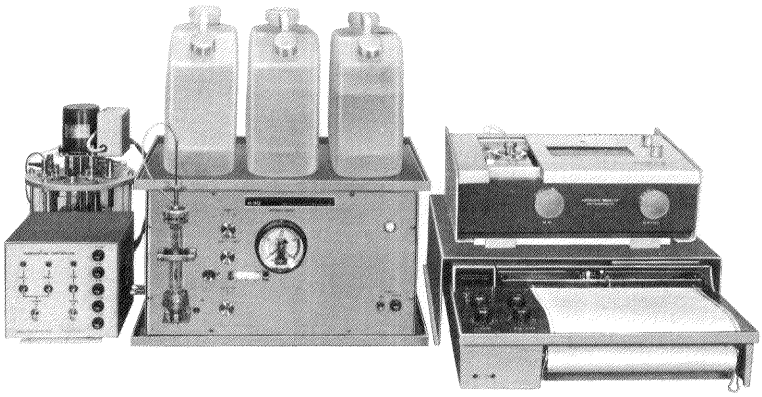
Typical chart readout of 100 lambda sample of whole blood prepared for analysis by digestion with perchloric acid and brought to 5.0ml. vol. with sodium acetate.

魚の鮮度を科学的に判定する

630-N形 日立液体クロマトグラフ

630-N形 日立液体クロマトグラフは，小形化された分離機構および検出機構から構成されており，溶離液には2槽式グラジェント装置が用意されています。

本装置は鮮度測定専用機で，魚肉中の核酸成分を分析することにより，それぞれの成分の構成比から「生きの良さ」を判定します。



■特　長

1．高精度の鮮度測定ができます。

これまで人の勘に頼っていた魚肉類の鮮度判定が，核酸成分の分析により，機械的にかつ正確にできます。

2．分析が迅速です。

核酸6成分を1hで，また核酸塩基4成分を30min以内に分析します。

3．試料は少量ですみます。

分析用の魚肉試料は1gあれば十分です。

4．前処理およびサンプリングが容易です。

鮮度の判定は，分析された核酸成分相互の比によって決まりますので，試料濃度を正確に調整する必要はありません。

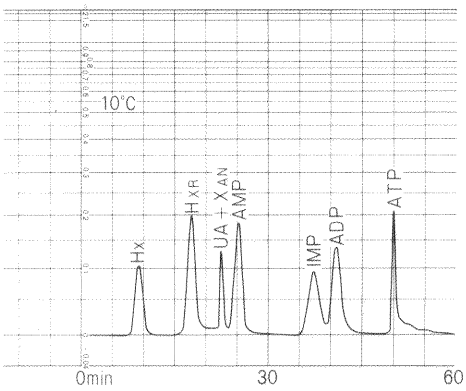
サンプルは，0.5mℓの計量管に吸入された後，バルブの切換により分析が開始されます。

5．小形で操作が容易です。

小形で設置場所を取らず，機能も専用機として単能化されており，操作がしやすく，保守点検の手間もかかりません。

核酸の分析（630-N）

試　料	$0.5\sim5\times10^{-7}$mol
カラム	9φ×20mm　10℃
樹　脂	日立核酸分析用陰イオン交換樹脂
溶離液	0.03M NaCl in 1.5×10^{-3}NHCl（2客） 0.6M NaCl in 1×10T NHCl（1客）グラジェント
測定波長	250mm



《編集後記》

■本号の報文は，電子顕微鏡に関するもの3編，分光光度計に関するもの3編を収録いたしました。それぞれ広い分野に適用しうるものと考えます。

■本号の新製品紹介では，日立製品3機種，日立工機製品1機種　日立明石製品1機種　平沼製品1機種　輸入品1機種　計7機種をご紹介いたしました。

■本H. S. I. NEWSへの，未発表または既発表の報のご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。

■本H. S. I. NEWSの送付先の変更等についての弊社への御連絡には，封筒の宛名の下に記入しております整理番号をご記入下さる様お願致します。

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
June, 1972, Vol. 15 No. 3
昭和47年6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