THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

AUGUST 1972
VOL. 15 NO. 4

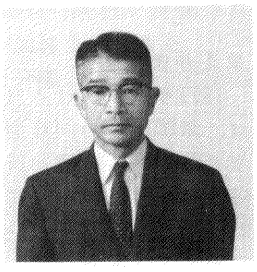
目　次

巻頭言

U.D.C. 001.892

新しい装置の開発

上田良二*



新しい装置を考案し，それを改良して，多くの人々に使えるまでに仕上げるのは容易なことではない。私は1934年に電子回折の実験をはじめて以来，何台かの装置を設計し自分でも使い，他の方々にも使っていただいた。その経験を振りかえって，私のいつでも考えていることをお話ししてみよう。

私が最初に設計した電子回折装置には，電子の速度フィルタが付いていた。結晶面で反射した電子のうち，弾性的なものだけを取出そうという考えからだった。これは確かに新しい試みだったが，完全に失敗した。着想はよいとしても，それを成功させるだけの知識に欠けていたからだ。青二才の無鉄砲が当然の失敗に導いたというわけで，恥かしいから，これについては今まで一度も話したことがない。次に設計したのは横形の大きな装置で試料室に蒸発源とヒーターとを組込んであった。これも当時としては新しい構想だった。新しいがゆえとはいいにくいが，ともかくこの装置にはさんざん苦労した。しかし，最後には一応の成功をおさめ，真空蒸発によるエピタキシャルな結晶生長の様子を，回折によって連続的に観察撮影することができた。実に使いにくい装置だったが，同形の装置は二，三の人々によって使われ，またこの構想が発展して電子顕微鏡の加熱冷却ステージになった。三番目に設計した装置は前回の反省もあって，最も使い易い小形の装置だった。電子回折写真をとるのが一般にはかなり困難な時代だったから，この装置を使った人たちは使い易いと喜んでくれた。私もこれで設計術を身につけたような気分になったが，実はこの装置には新しい機能は1つもなかった。

それ以後の装置はとても私ひとりではできなくなった。電子回折と電子顕微鏡とが融合して，複雑な電子幾何光学の技術が必要になった。戦後，朝日の奨励金で作った高分解能電子回折装置は明山さん，只野さんたちのご協力によってできあがった。その後，東洋レーヨンの奨励金で50万ボルトの超高圧電子顕微鏡が建設されたが，これには只野さん，木村さんをはじめとして，日立中研の電子顕微鏡グループの総力が集中された。そして，いま名大の100万ボルト超高圧電子顕微鏡の建設が進行中である。これは実に大きな仕事なので，若い人たちの協力で進められている。

私のささやかな経験だが，新構想の装置を開発するのはもち論むずかしい。しかし，新構想でないからといって，易しいとはいえない。使い易く，故障のない装置に仕上げるのは，より以上むずかしいかも知れない。特に超高圧電子顕微鏡のように大きくなると，実に手が込んでいるので，手ぬかりなく綿密に事を進めるだけでも容易ではない。このような仕事は，私自身は不得意だが，平均的には日本人の得意とするところではないかと思う。「日本製の理化学機器は故障がない」という定評は，残念ながらまだ聞いていないが，いずれは聞かしてもらえるものと，私は楽観している。それに反し，新構想の装置は日本では生れにくいような気がする。

* 名古屋大学　工学部　応用物理学教室，教授，理博

新構想を描くのは多くの場合，若い人だから，その管理の立場にある人は，その構想をよく聞いて，それが実行に価するかどうか，その人に構想実現の能力があるかどうかを判断しなくてはならない。私の第一回試作のときは両方とも落第だったのだから，有能な管理者だったらそんな仕事はさせなかったかも知れない。しかし，私はその仕事をしてよい経験をした。そのへんが管理者のむずかしいところだろう。装置の開発に限らず，独創性のある研究は，いかに優秀な管理者のもとでも，成功もあれば失敗もある。極端ないい方をすれば，100点もあり0点もあるということだ。日本人はとかくすべての仕事の各々を，せめて60点以上に仕上げようとする。それでは0点が含まれない。0点も含めて，全体の平均を60点以上にしよう，という方向に考えを切りかえないと，独創性のある仕事は伸びないのではあるまいか。

U.D.C. 616-074:543.08:65.011.56

展　望

臨床検査自動化の展望

奥田　清*

まえがき

1971年末における自動分析機メーカーT社の調査によれば，米国内での同社製品の病院，診療所関係納入実績は，単チャンネル機種が新旧両形あわせてすでに10,000台を突破し，また，12項目同時測定用の大形多チャンネル機も，2,000台を越えているという。もちろん，T社以外にも30社に達するメーカーからすでに各種各様の自動分析機が市販されており，その総市販実績台数は把握に困難を感じるほどぼう大である。しかも，このことは，最近数年間に達成された実績であることをあわせ考えると，いかに病院検査室の自動化が急速に進行しているかがご理解いただけるであろう。そしてこの現象は欧米先進国において特に著明であり，我が国もやや遅れはとっているもののその例外ではない。ここではこのように急速な臨床検査自動化の背景について考察を加えるとともに，その将来についての展望にも触れ，諸氏の参考に供したい。

1．臨床検査自動化の背景

省力化，自動化は，臨床検査に限らず，全く一般的な傾向である。しかし，それぞれの領域で特殊性があるように臨床検査の分野でもそれに対応する背景があり，それは，基礎科学の進歩にまでさかのぼるものであると考えられる。

1.1 分析法の進歩とその基礎臨床医学への適用

従来から，一般に新しい学問分野の発展には方法論が先行するとされている。医学における診断学の進歩は，約150年前聴診器の発明によって理学的診察法が完成され，50年余り前，X線の導入によって飛躍的な発展をとげたことは衆知のとおりである。その後の基礎科学諸分野の進歩は，基礎医学，生物科学の諸分野に反映され，その発展の大きな推進力となったが，特筆すべきは第2次大戦後における「分光光度計(光電比色計)」の完成と放射化学技術の開発であろう。特に，生化学はこれらの知識と技術の導入により長足の進歩をとげ，基礎科学の一分野を形成するに至った。もち論，この他，電気生理部門の進歩も目をみはるものがあった。このような基礎科学あるいは生物科学の進歩は当然臨床医学の各分野に逐次導入され，特に診断学においては聴診器，X線に次ぐ第3の発展期，計量診断学時代への変革を可能ならしめたといえる。すなわち，従来形態学中心であり，理学所見とX線像に頼っていた診断法に，体液成分の定量，電気生理学的測定などの定量性をもった測定値を加えることにより，より綿密な診断，病態の把握が可能となったのである。

1.2 臨床検査の中央化と専門職制度の確立

上述のごとく，各種分析方法の進歩に伴い，生体情報の計量化が漸次可能となってきたが，一方では医師の負担がそれに比例して増大する結果となり，また，測定手技が高度化してきたこと，高価な機器を必要とするようになったことなど，諸般の事情から，米国の制度にならい，諸検査を中央化して集中管理し，これによって前記諸問題に対処するとともに，パラメディカルの専門職（衛生検査技師および臨床検査技師）制度を確立することにより，諸検査を能率的に，しかも精度よく遂行し，医学，医療の進歩に対応して行った。

1.3 疾病構造の変化と臨床検査の発展

一方，医学，医療の進歩は上述のごとく診断面だけでなく，治療面においても著しいものがあった。中でも，抗生物質の発見，ステロイドホルモンの治療面への適用，麻酔学の進歩などは，その特筆すべきものであろう。その結果感染症など各種急性疾患の激減とこれに代る慢性疾患の増加といった形で疾病構造に大きな変化がもたらされた。このように，成人病などに代表される慢性疾患の増加は，医学そのものにも影響を与え，従来の形態学中心の医学は，豊富な臨床情報を背景に疾病を機能変調としてとらえる医学へと変遷してきた。このため，豊富な情報を得る手段としての臨床検査の重要性が一段と増大し，その中央化の速度にさらに拍車をかける結果となった。この間，新しい臨床情報を得るための検査方法の開発，分析，測定方法の改良などが相次いで行われたが，特に中央検査室へ依頼される検査件数の増大は目ざましいものがあって，最近10年間毎年20～30%の増加率を示しており，この傾向は臨床化学の領域で著しいものがみられた。

*大阪市立大学 医学部 中央臨床検査部 講師，医博

1.4 臨床検査の自動化とMultiphasic Health Screening (MHS)の評価

臨床検査件数は年々増加の一途をたどったが，それに伴う検査技師の人員補充は，どの検査室も十分に行うことができず，機械化による省力化，能率化は必須のものとなっている。特に，この現象は検査件数増加が著しく，また幸いにその操作過程が機械化，自動化に適していた臨床化学の領域において著しかった。もち論，この背景には，臨床化学検査の1件当りの検査料金が他のものより比較的に高く，また件数が多いため，いずれの検査室でもその収入の平均40～50%を化学検査が占めており，自動化の設備投資に対する経済性のよいことも大きい要因としてあげなければなるまい。いずれにしても，臨床検査，特に臨床化学検査の自動化は，燎原(りょうげん)の火のような勢で世界的に広がって行った。この間，ここ数年間に30種以上の自動化学分析機器が開発され，市場でその特長を競いあっている。我が国でも数社によって開発が試みられているが，その間にあって，2年前，400形日立自動化学分析装置がその先頭をきって実用化された意義はきわめて大きいといえるであろう[1]。

現在市販中の各機種を後述する**表1**に示すが，開発中のものを含めればその数はさらに大きくなる。これらの中には，省力化をさらに助長するため，同一検体から同時に分析できる項目数(チャンネル数)を多くしたいわゆるマルチチャンネルのものがあり，これは今後さらに増加する傾向にある。

このように同時多項目分析が可能になると，患者についてのBiochemical profileを観察することができ，さらに他の検査をこれに加えれば，Biomedical profileの観察に非常に有力な手段となってくる。このようなprofileの概念が提案された当初は，戸惑いもあって，医師たちの間にはその理解に抵抗が見られたが，予期しない異常値率（医師が指示していない検査に異常値が見られる率）が20%前後にものぼる事実が明らかとなり[2]，さらにM.H.S.の重要性が認識されるに及んで，このprofileの概念が一定の評価を受けるようになってきた。このことは，従来のように，省力化，能率化というやや消極的な意味での自動化から進んで，profileを得るためのより積極的な自動化が行われ，さらにmultichannelの大形機による自動化が進むことを示唆するものといえよう。

次に臨床検査自動化の現状について，特に自動化学分析をとりあげ，若干の解説を試みてみよう。

2. 自動化学分析の原理

2.1 共存分析と分離分析

図1に示すように，化学分析法は現在，共存分析(concomitant analysis)と分離分析(separation analysis) に分けて考えられている。

分析過程の自動化は，ガスクロマトグラフィや液体クロマトグラフィ(アミノ酸自動分析計など)の例にもみられるように，分離分析のほうが共存分析より歴史が古く，各種の能率化，省力化が進められていた。臨床化学分析における分離分析は，各種の化学的奇型を含む代謝性疾患発見の糸口を作り，また病態解明の手段として不可欠のものであることからも，その重要性はここで改めて述べるまでもないが本稿では，最近特に発展の著しい共存分析に絞って話を進めたい。

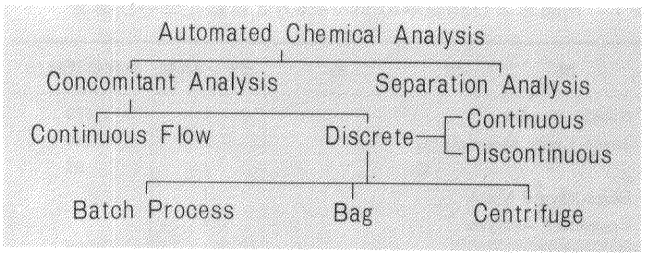


図1．自動化学分析の原理

共存分析は，現在病院検査科における化学分析法の主流となっている。前述の如く，最近の検査科における取扱い検体の激増から，省人化，省力化が真剣に考慮されるようになってきており，また機器の進歩に伴って多項目同時分析が可能となり，Biochemical profileの概念が評価されるに及び，共存分析自動化の速度が加速されてきた。この共存分析の自動化は，先発していた分離分析自動化の知識と技術や，この間に開発発展した直接法(「一段法」ともいう。主として生体試料について行う除蛋白を必要としない化学分析法）あるいは，各種の制御技術の進歩などを背景として発展し，各種の方式、様式が開発されたが，分析のの原理の上からは**図1**に示すようにContinuous flow とDiscreteの2法に大別される。

2.2 Continuous flow (C.F.)方式およびDiscrete (D)方式

C.F. 方式は，スケグス氏の開発した方式に基いて米国テクニコン社が完成したユニークな方式で，市販10年の実績をもっている。

(1) C.F.方式の原理

C.F.方式の原理は，比例秤量ポンプのローラを用いてタイゴンチューブ(用途によっては特殊なチューブもある)を定速でしごき，試薬，試料，空気（分節を作って相互汚染を防ぐため)などを順次吸上げ，必要に応じて透析，加温を行ったのち，比色分析あるいは炎光分析その他の分析手段によって測定値を得るものである。その特長はすべての反応過程が定速で流動しながらチューブ中で行われることである。

(2) D方式の原理

D方式は，C.F.方式のように同一チューブ内を反応混液が連続して通るのではなく，試料ごとに別個の反応容器が用いられるため，この名がある。D方式は，原理的に3法に大別され，batch process, bag, centrifuge の各様式が開発されている。

Batch processは，基本的には，試験管とピペットを用いる用手法を忠実に自動化したものと考えてよく，現市販機種の大半はこの範疇に属している。単チャンネルのPye-Unicam AC-60，オートラボ，複チャンネルのベックマンDSA，多チャンネルの日立400，ハイセルマークX，オートケミストなどが日本で比較的多く用いられている。

Centrifugeは，最近，オークリッジ国立研究所で開発された原理に基いて完成，市販されたもので，現在Ge-MSAEC fast analyzer, CentrifiChem, Rotochem Ⅱの3種が発売されている。遠心力を利用して，試料と試

表1 市販および開発中のdiscrete方式自動化学分析装置

機種名	チャンネル数	検体処理数/h
Robot Chemist	1	120
Joyce Loebl Mecolab, C	1	240
〃 E	1	90
Braun Syste Matik	1	
Eppendorf Analyzer	1	
Polymak Clinomak	1	300
Quickfit 617	1	
Baird & Tatlock Analmatic	1	
Sherwood Digecon	1	
Pye-Unicam AC-60	1	120
Evans-171	1	120
Ljunberg Autolab	1	240
日立 500	2	30～120
Beckman DSA-560	1～2	90～160
〃 DSA-564B	4	60
ヤトロン Mediac	4	240, 120, 60
オリンパス ACA	4	60
Perkin—Elmer C4	4	
日立 400	6	60
東芝 LAC-060-00	1～6	30～180
東芝 LAC-060-45	7	—
Hycel Mark X	1～10	40
Vickers Multichannel 300	1～16	50～300
Du Pont ACA	—	50, 100
日本電子 Clinalyzer	～11	60
Hofmann La Roche	30	
AutoChemist AGA	24～36	約130
CentrifiChem	—	—
GeMSAEC Fast Analyzer	—	—

表2 既市販の酵素反応速度自動分析機器

機種名	特長			同時多項目分析
	自動化部分	ディジタル表示	検体処理能力	
Gilford *	セル送り，記録	無	20/h	可
Eppendorf microliter system *	セル送り記録	無	20/h	可
Pye—Unican AC-60-Delay timer	全自動	無	20/h	不可
L. K. B. 8600 *	スタータ添加，セル送り，記録	無（附属品有）	60/h	不可
Zymat 340 *	全自動	有	30/h	不可
CentrifiChem	全自動	有	30LDH/6min 30GOT/8min 30CPK/10min	不可
GeMSAEC** Fast Analyzer	全自動	有		
Photovolt ERA I *	セル送り記録	有	240/h	不可
AMINCO Rotochem II	全自動	有	使用法によって異なる	可
Spectronic System 400	全自動	有	同上	不可

注 .1 *酵素反応速度自動分析の専用機器で他のものは通常のdiscrete system の自動分析機としても使用出来る
2. **National Institute of General Sciences and the U. S. Atomic Energy Commissionの略

薬の混合，比色部への移送を行うもので，その特長は秒単位で反応経過を追跡できることである。

Bag方式は，官製はがきの約½大の袋（pack）の上部にバーがあり，バーには検査項目別に分析プログラムのコード（試薬添加，加温時間など）が印刷されており，またあるものはクロマトグラフィーのカラムになっている。血清は希釈液とともにカラムを通じ，ある場合は直接にpackの中に注入される。カラムではゲル沪過やイオン交換によって除蛋白や反応阻害物質の除去が行なわれる。packが装置内の反応経路を通過する間に，秤量されてpack内の小部屋（非常にうすい膜で出来ている）に分離されていた試薬が押しつぶされて血清と混和し，加温されて，最後に光学的測定部（硬質透明なionomer resin film）において比色され，データーは直ちに濃度に変換されてプリントアウトされる。

以上，自動化学分析装置の概要を述べたが，詳細は文献[3]を参照されたい。なお，現在市販されている自動分析機を**表1，2**にまとめた。

3．臨床検査自動化の今後の動向

以上臨床検査の自動化に関して，その発展の背景の解析を試み，現状の概要を簡単に紹介した。今後新しい分析原理，利用技術の開発，または自動制御技術の進歩に伴ってどのように発展して行くかはにわかに予測できないが，豊かな可能性を秘めていることは疑いない。ただし，当面の問題としては，毎日産出される膨大な医学情報を，いかに整理し，利用するかが重要な課題となるであろう。ただし情報の処理が悪いと，自動化の意義や効果も大きく損われる結果になりかねない危険があるからである。

筆者は昨年，ストックホルムのダンデリード病院に付置されている巨大なデータバンクを訪れ，その内部を見学する機会を得たが，その印象はきわめて強烈であり，データファイリングに関して教えられるところが多かった。そのデータバンクにはストックホルム市民150万人の医学データがファイルされていた（最近の私信によれば同地に13,000床の大病院が建設され，そこにスェーデン全国民のデータが集中的にファイルされたという）。そのデータは随時，診察机に置かれたグラフィックディスプレイ上に映し出され，詳細な病歴はもとより，個々の羅患時の検査データ，臨床経過が2～3段に分けてより詳細に表示されている。たとえば，×年×月急性扁頭腺炎に羅患しておれば，ボタン操作によってその時患部から分離した菌が表示され，さらにそれらのうちの一菌株について，その薬剤感受性が映し出される。筆者は，医療の場におけるコンピュータ利用の理想的な一つの例として，まことに興味深く感じられた。

現在，我が国においては，医学水準の高さに比べて，医療の水準が問題視されているが，医学の知識と技術を医療の場を通じて患者に還元する一部門として，臨床検査の重要性は今後もますます増大し，その比重は一層重くなって行くものと考えられる。臨床検査の自動化の推進が，この目的に大きな力となり得ることを期待する次第である。

参考文献

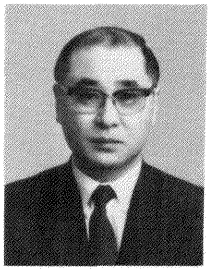
1）奥田清，森田寛二：The Hitachi Scientific Instrument News, Vol 14 (No. 2-2), 1, (1971)
2）Advances in Automated Analysis, Vol. 1, Clinical Analysis, (ed. by Barton, E. C., et al) p.179～284, Thurman Assoc., Florida (1971)
3）奥田 清：臨床病理，20（7），現在印刷中（1972）

U.D.C. 543.423.5/6:〔537.525.3:537.868.029.6:533.9〕

報　文

高周波プラズマスペクトル分析装置

花村茂樹*



まえがき

プラズマが分析化学の分野に登場したのは，ここ10年くらい前からのことであり，プラズマスペクトル分析装置が商品として一般の研究者に供給されるようになったのは，日立製の300形が世界でも初めてであろう。300形については，日立担当者から解説が行われると思うが，この装置はプラズマトーチ形で，日常分析用として，あまり訓練を受けていない人でも使用できるように設計されている。

筆者が本稿で特に述べたいのは，プラズマスペクトル分析法の将来の見通しについてであり，その実験には日立製作所で一応の試作を終った空冷形のトーチを使用した。分析例は，まだ十分なデータとはいえないが，プラズマスペクトル分析法が，微量分析，迅速分析の分野で重要な方法となるであろうことは理解いただけると思う。

プラズマスペクトル分析では，プラズマ炎の温度が高いことによって，(1)分析対象元素が多く，しかも微量まで定量できること，(2)気体，液体試料はもち論，固体試料でも適当な試料原子化装置を追加することで直接分析が可能なこと，(3)試料がアルゴン気流中で励起されるので，真空紫外部に輝線をもつこれまでは分析困難とされていた元素，たとえば，S,P,As なども容易に高感度で分析できるなどの特長が生れた。重油中のSの分析などは，前処理なしでも10μl程度の試料があれば数分で定量できるし，またSO_2の連続モニタも可能である。これからも，プラズマスペクトル分析法により数多くの重要な分析実例が出てくると考えられる。

本稿で実際分析例を述べる前に，一応プラズマスペクトル分析装置一般について記述する。

1. プラズマ

最近，プラズマ（plasma）という語にしばしば遭遇するが，この語は，医学の分野では血漿（けっしょう）のことをいい，物理，化学の分野では全く異なったものを意味している。また，Langmuir は，高度に電離した気体に対してプラズマなる名称を与えた。

プラズマの発生法を大別すると次のとおりである。

(1) 気体が高温になると，熱運動によってイオン化されてプラズマになる場合。

(2) 紫外線，X線など電磁波の照射によって電離を起す場合。

(3) 電場によって電子にエネルギーを与え，エネルギーを得た電子が衝突によって中性粒子がイオン化する場合

などである。

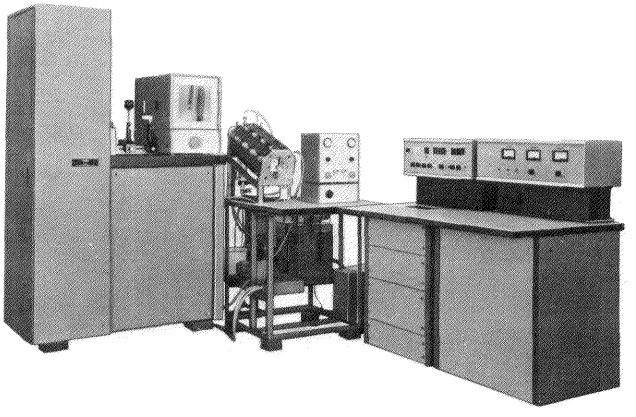
このうち，第3の方法でエネルギーを与える電場としては，直流電場，交流電場，高周波電場などがある。プラズマスペクトル分析装置はこの方法で試料を発光させ，放射されたスペクトルによって，通常の発光分光分析法，炎光分析法などと同様に，波長の測定によって定性分析を，また，その発光強度から定量分析を行う分析装置である。

2. プラズマスペクトル分析装置

プラズマ炎を光源とした分光分析装置が特に注目され出したのは次の理由による。

(1) 炎の温度が通常われわれが入手し得る燃料ガス，たとえば，酸素－アセチレンなどによる燃焼炎に比べて非常に高く，ほとんどの元素が励起され，しかも高感度化が期待できる。

(2) アーク法あるいはスパーク法などの放電を使った従来の発光分析法に比較すると，炎が安定で測定値の再現性が良いこと。



300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置

プラズマ炎を使った分析装置は，そのプラズマの発生方法の相違によって，プラズマジェット分光分析法とプラズマトーチ分光分析法の2つに分けられる。プラズマトーチ法は，高周波プラズマトーチ法あるいは単に高周波トーチ法と呼ばれることもある。

3. プラズマジェット分光分析法

プラズマジェット炎を溶液試料の分析に応用し始めたのはMargoshesら[1]であるが，炎の形のプラズマを作る装置に関しては，1923年代のGerdienらの研究が基本となっている。Margoshesらは，この方法をステンレス鋼中の鉄，クロム，ニッケルの分析に適用し，その有用性を述べている。なお，この報文とほぼ同時に，東京工業試験所の石田良平技官もプラズマジェット炎を分光分析用光源として利用することを提唱する速報を発表した[3]。

図1.2にMargoshesのプラズマジェットの原理図を示す。陽極および陰極はグラファイト製で水で冷却されている。試料溶液はアルゴンガスで噴出され，炎の中に送入される。

* 東京工業試験所 第1部第2課長，工博

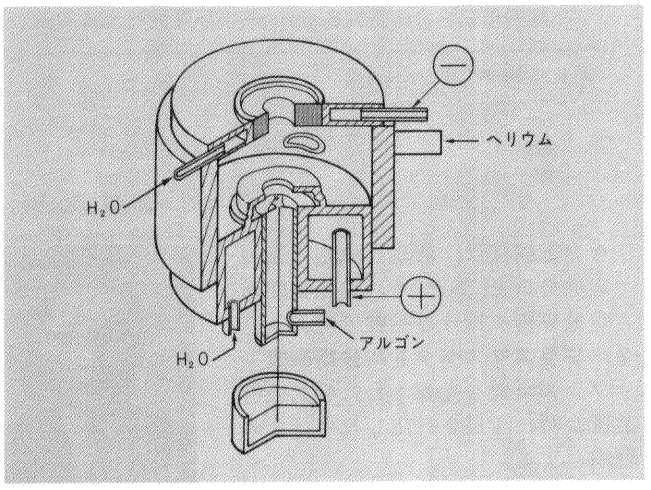


図1 プラズマジェットの説明図[1)]

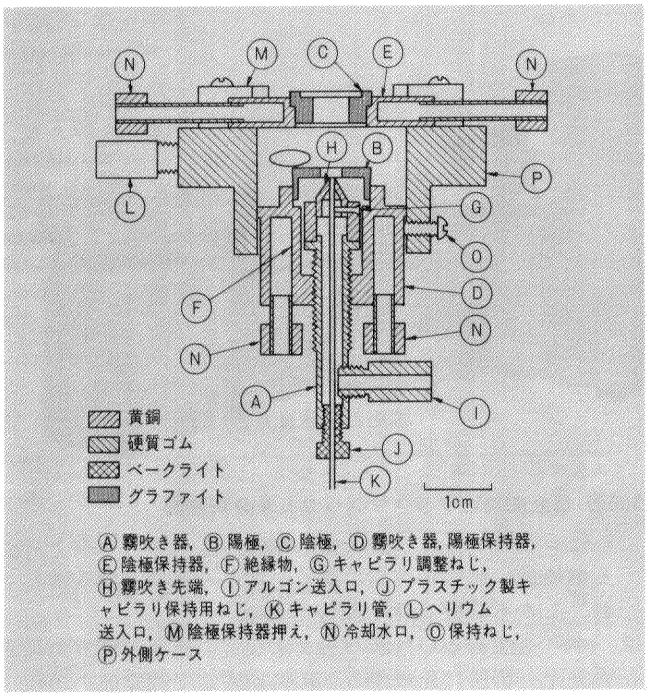


図2 プラズマジェットの一例[1)]

硬質ゴム製の絶縁筒の横にヘリウムガスの取入口があり，冷却剤の役割をする。

陽極と陰極の間に電圧をかけ15～20Aの電流を流すと，放電が起り，プラズマを発生するが，プラズマの外周をヘリウムが包み冷却するので，いわゆる，熱的ピンチ効果(thermal pinch)で，炎は細く絞られ，陰極穴から外部に向って吹出す。炎の中には試料の霧が導入してあるので，励起され，発光する。この発光スペクトルを集光レンズを通して分光器に送り，分光器により波長を測定して定性分析が行われ，またそのときの強度の測定から定量分析が行われる。

石田[4,5)]は，プラズマジェット分析器はアルカリ土類元素の分析器として適していると強調しているが，現在はまだ装置上の改良[6,7)]と分析上の基礎的検討の段階である[8～12)]。また，Valenteら[7)]は，開発した装置により検出限界と他のプラズジェット法，炎光分析法，原子吸光分析法，原子けい光分析法による検出限界を12の元素について行っている。

4. プラズマトーチ分光分析法

分光分析に用いられるプラズマ発生装置として注目を集め，実用化されたのがプラズマトーチである。前項で述べたプラズマジェット法では，一対の電極を必要とし，しかも電極の消耗が激しく，電極材料による汚染の問題があるが，このプラズマトーチ法ではこのような欠点が少ない。プラズマトーチ法では，試料はおもに溶液状態としたものが使用される。固体試料の分析はプラズマジェット法に比較して不適当であるが，このことはプラズマトーチ法にとって大きな問題ではない。プラズマトーチ炎では非常に定安な炎が得られ，通常の化学炎と比較しても劣らぬ安定性を有しているうえに，炎の温度も高く，炎の雰囲気を非酸化性とすることも容易である。したがって，炎の中で酸化物を作り易い元素の分析も可能となり，微量まで分析できる特長がある。

プラズマトーチ分析法の基礎をなすものは，“炎のようなブラッシ放電”の研究であるが，分析装置として溶液を試料とした分析装置の研究は1954年代のMavrodineanuの研究から始まったと考えられる。その後，Mavrodineanu[2)]は再び30MHzと2,450MHzの発振器を使用した装置を試作し，分析上必要な基礎検討についても研究を行っている。図3[2)]にMavrodineanuの30MHzの装置のトーチの部分を示した。霧吹き器で作った試料の霧とキャリヤガスの混合ガスを電極先端部から噴出し，高周波電力は3極管発振器の陽極に接続してある高周波コイルによって供給されて，炎は電極先端部に形成される。2,450MHzを使用する装置では，発振器にマグネトロン管を使用する。マグネトロンで発生したマイクロ波電力は，導波管を介して同軸導波管に供給される。炎は同軸導波管の開放端で発生し，キャリヤガスで運ばれた試料が励起され，目的元素特有のスペクトル線

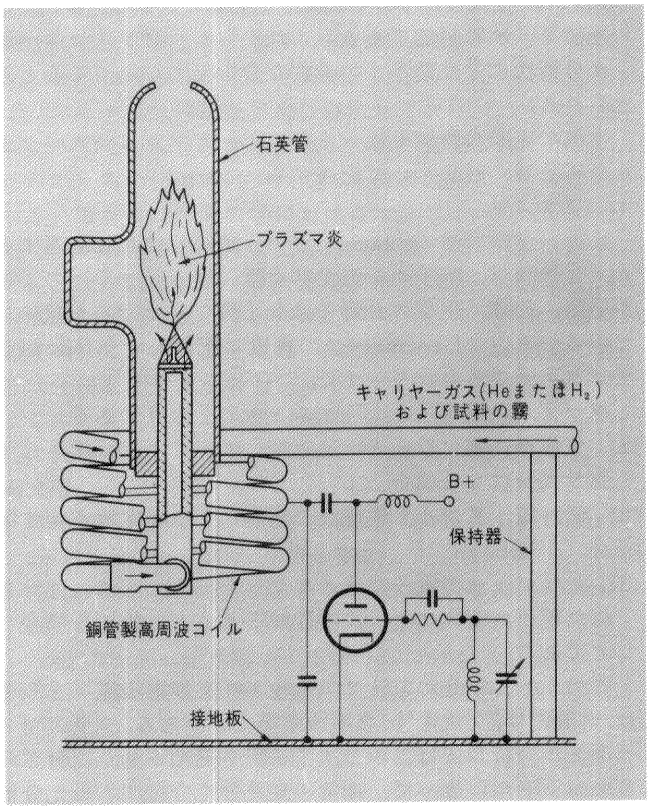


図3 高周波プラズマトーチの一例[2)]

を放射する。

日立製のプラズマトーチ分析装置のトーチ部分では，同軸導波管の中心にアルミニウム製の電極があり，この電極と同心円筒状の石英管との間からアルゴンと試料の霧が噴き出し，これに高周波電力が加えられて炎を形成する。電極を取囲んだ石英管の外側にさらに石英管があり，これらの石英管と石英管の間から別のアルゴンが噴き出して炎の囲りをアルゴンで包む形とする。このアルゴンは炎の外側を冷すこととなり，熱的ピンチ効果によって炎が絞られ分析に使用するのに好都合な炎となる。

これまでのプラズマトーチ分析装置の研究をみると，励起用に使用する周波数は30MHz帯のものと2,450MHz，520MHzのものとあり，トーチ部への電力の供給方法は30MHz[2,13~15]ではコイルを使用し，**図3**の方式をとっている。2,450MHz[2,16~19]と520MHz[20]では周波数が高いので導波管を使用する。分析上の感度などには大きな差違は認められないが，わが国の研究ではおもに2,450MHzが使用され，外国では30MHz帯が多い。30MHz帯は発振器その他取扱いが容易であり，手製の装置で実験し，炎への供給電力を加減する場合便利である。ただ，供給電力がコイルの中を通過する試料の質によって変化する欠点もある。

プラズマトーチ分光分析装置で大きな問題は試料を炎の中へ導入する方法である。最近の方法は，霧吹き器で霧状とした試料を加熱器の中を通過させ，脱水後炎の中に導入する方法[15,17]と，通常の霧吹き器の代りに試料の粒子をできる限り微細化し，均一化する目的で超音波発振器によって試料の霧を作り炎の中に導入する方法[13,14]などがあるが，初期の研究では[2,16,18~20]，通常の霧吹き器によって作った試料の霧をそのまま炎の中に導入していたためにノイズが多かった。感度，再現性，安定性，Backgroundの問題などはすべて試料の導入方法にかかっているので，今後もこの部分の研究開発が必要である。

筆者は上述の方法とは異なり，13.5MHzの高周波炉を使用し，試料の原子化を行い，これをトーチに導く方法を開発した。この方法では，測定の際に炎の中に溶媒が入ってこないし，炉の温度の上昇のさせ方によっては低沸点の元素と高沸点の元素を時間差をつけて炎に導入することができるので，炎の中で共存することによって互に定量を妨害する場合の一種の分離作用をすることになる。また，固体試料，液体試料，気体試料も容易に取扱うことができる。試料の量も，液体であれば数μlから固体で数十mgまでの微少量からかなり大量のものまで試料にできることも大きな特長である。

5．実際分析への応用

この項では，筆者の行った実験例についてだけ述べる。はじめに述べたように実験内容はまだ不十分であるが，この方法の将来を予測することはできると思う。

5.1 装　置

図4に本実験のブロックダイアグラムを示した。筆者の装置は，試料の原子化部と励起部を独立させ，試料原子化部に高周波炉を使用し，固体試料，少量の液体試料が分析できるようにしてあり，また気体試料は石英製の霧吹き器を使用し，トーチ用のプラズマガスで試料ガスを吸引してトーチへ送込むようにしてある。

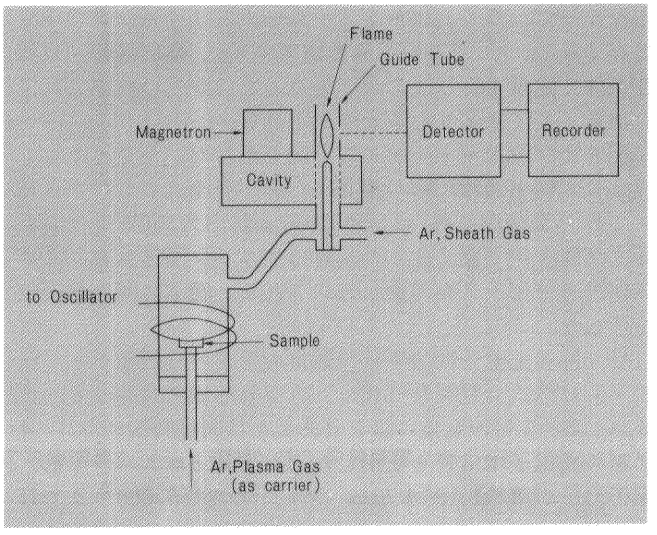


図4　ブロックダイアグラム

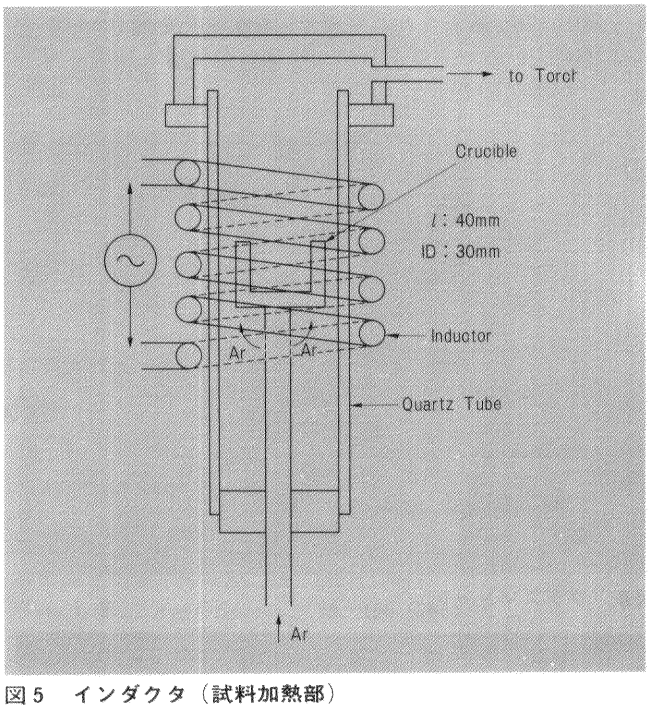


図5　インダクタ（試料加熱部）

高周波炉の出力は0.75kW，周波数は13.5MHzのものを使用した。**図5**にインダクタ（試料加熱部）を示した。試料が比較的多量で導電性のあるものの場合は，試料をアルミナ製のるつぼに入れる。少量の固体試料または少量の溶液試料の場合には，カーボン製るつぼに試料を入れてインダクタ内部に置く。温度を急上昇させて最高温度にまでするには，るつぼをインダクタ中心部に置くが，沸点の低い元素を対象とする場合は，るつぼを中心から離して置くと，温度が徐々に上昇し，到達温度を低くすることができる。温度の制御はこの方法のほかに，加える電力を加減することによっても変化できる。炉の温度上昇の速度が可変であることの特長は，沸点の異なる元素が共存している場合，低沸点の元素が先に原子化されて炎中に導入されるので，温度差によって炎に到達する元素に時間差をつける結果となり，通常の前処理を行ったのと同様な効果が得られる。

したがって，たとえばカドミウムとナトリウムが炎の中で共存するとカドミウムの定量を妨害するが，高周波炉の良好な条件で定量を行うと，カドミウムだけが先に検出され，しばらくしてナトリウムが検出される。

図6にプラズマトーチの設計図を示した。マグネトロンには日立製H3032L形の永久磁石形，空冷式のものを採用してあり，発振周波数は2,450MHz，公称出力350Wが得られる。高周波炉で原子化した試料はアルゴンで運ばれ，このトーチの下部から炎の中に導入される。**図7**にプラズマ炎を示した。

受光部用光電子増倍管には通常の元素の分析用として浜松テレビ株式会社製R-136を，真空紫外域に輝線をもつP，S，As，Seなどの定量にはR-166または同社特製のサファイア窓の光電子増倍管を使用した。分光器0.5mエバート形，回折格子の溝数1,180本/mm，ブレーズ波長5,000Åまたは1,900Åのものを使用した。特に真空紫外部の測定を行う場合は，**図8**に示したように，分光器の内部に窒素を流しながら使用する。送入された窒素は，スリットを通りトーチの内部に流込むので，炎から出た輝線は空気層を通過せず空気による吸収を受けない。

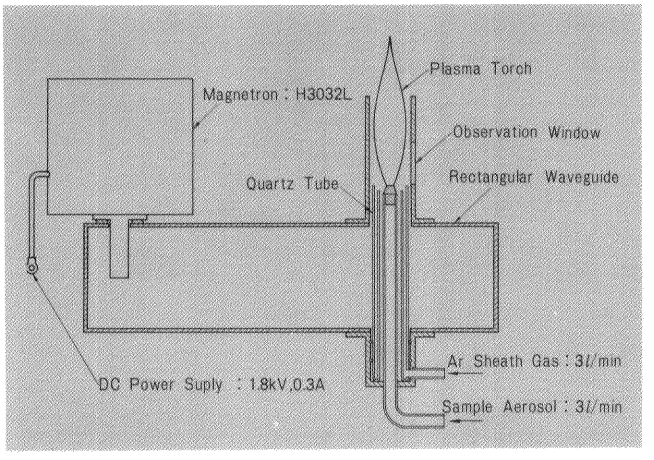


図6　プラズマトーチ

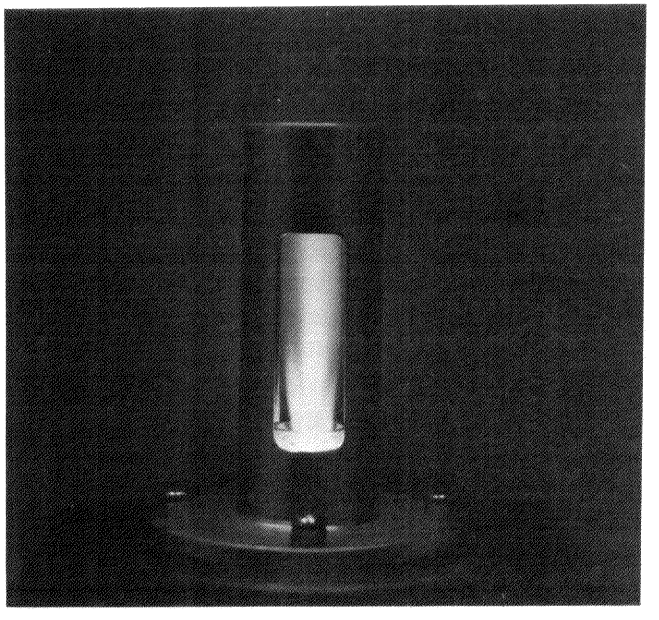


図7　プラズマ炎

5.2 硫黄の分析

硫黄には数本の強い輝線があるので，本装置における感度を調べる目的で一定流速で亜硫酸ガスをトーチに送り検出した。**図9**にその結果を示したが，1826Åが感度もよく，実際分析用としても好適であった。また，試料に亜硫酸ガスを使用し，SO_2の検出限界を調べたときのチャートを**図10**に示した。SO_2として約0.2ppm，Sとして0.1ppmまで検出できる。このときの試料の供給量は1.25ml/sである。**図11**にSO_2の検量線を示したが，試料は高純度の亜硫酸ガスを一定量，水銀をピストンの代りとしたシリンジで採取し，これをポリエチレン製の袋に入れ，一定量のアルゴンで希釈した。アルゴンは水をピストンとした大きなシリンジで量り，これをポリエチレン製の袋に入れた。**図12**は試料の濃度は一定とし，流量を変化して試料が炎に単位時間中に送込まれる量を変化したときの検量線を示した。

液体試料中のSの分析例として，重油中のSの直接定量を試みた。硫黄を0.4%含んだ重油の標準試料を40μl採取し，これをグラファイト製のるつぼに入れ，高周波炉で加熱して硫黄を気化し，トーチに導き検出した。**図13**に実際のチャートを示した。このチャートの面積が硫黄の量に相当する。また試料の採取量を変えたときの試料の量と指示値の関係を**図14**に示した。

5.3 固体試料の直接定量

タングステン4.17%，ケイ素0.28%を含む鉄鋼標準試料数mgをグラファイトるつぼに入れ，前記の要領で定量を行ったときの一例を**図15**に示した。現在の段階では，検出できたということで，定量分析法を確立するために目下検討中である。

5.4 液体試料の直接定量

グラファイトるつぼに溶液試料を入れそのまま高周波炉で加熱する。この場合，液量をあまり多量に採ることはできない。低濃度の試料の場合は，大きなるつぼに試料を入れ，赤外ランプなどで溶媒を蒸発してから高周波炉に入れる。試料の量として1～2ml採取できる。この程度の量であれば乾固も短時間ですむ。この乾固の操作は必ずしも完全な乾固の必要はない。

あとがき

プラズマスペクトル分析法，特に高周波炉との組合せが，将来新しい分析法として発展する可能性がある点については，不十分な実験例ではあったが理解願えたと思う。

筆者が，この方法の最大の特長と考えていることは，試料の原子化部と励起部を独立させたことによって，試料原

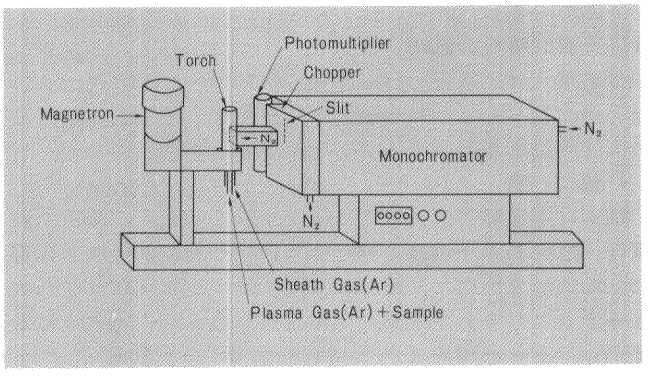


図8　真空紫外測定用分光器

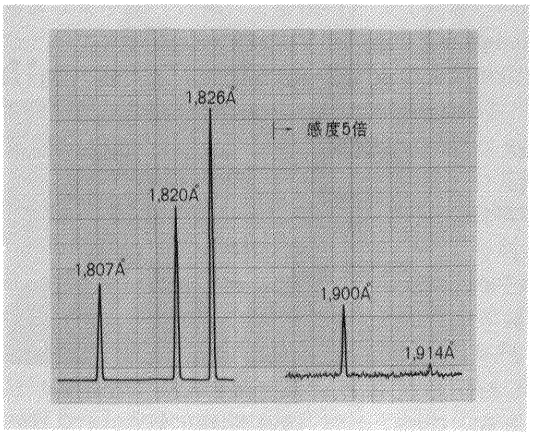


図9　硫黄のスペクトル

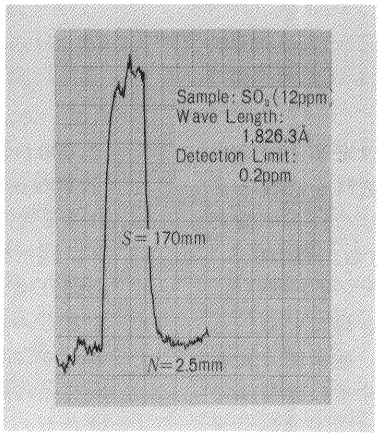


図10　亜硫酸ガスの検出限界

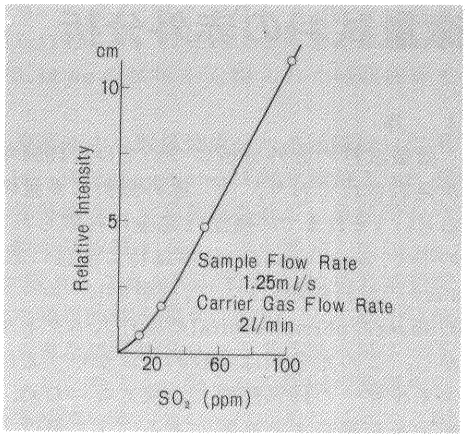


図11　SO_2の検量線

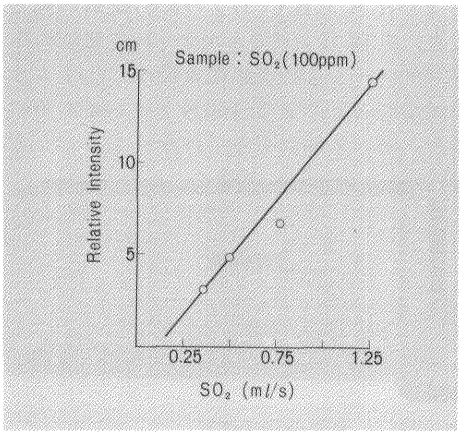


図12　SO_2の流量を変化した時の流量と検出値の関係

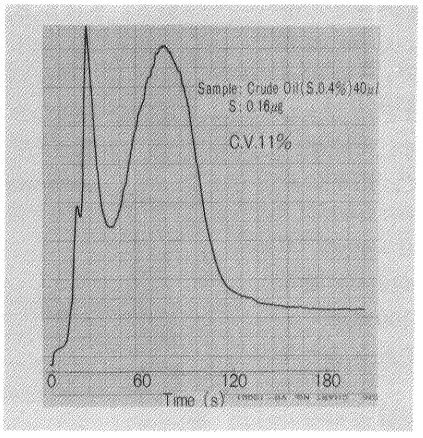


図13　重油中のSの測定例

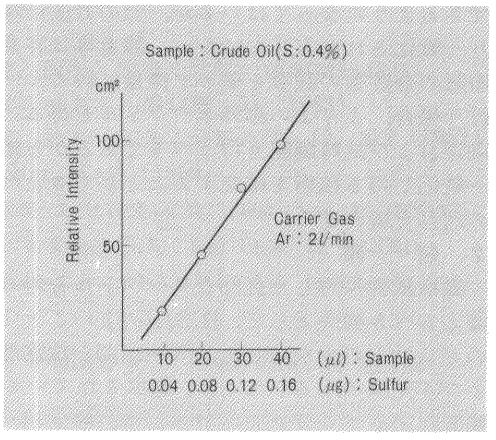


図14　検量線

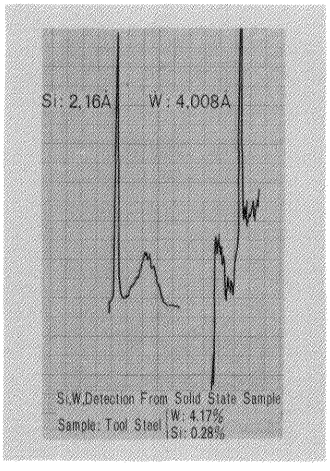


図15　固体試料の分析例

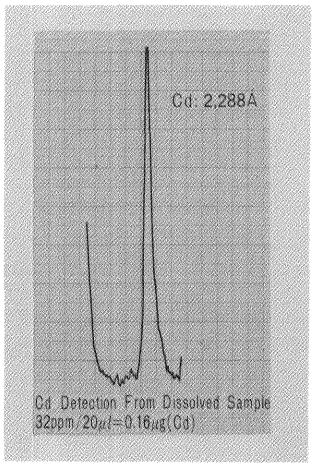


図16　液体試料の分析例

子化部では元素の沸点の差による分離が自動的に行われ，また，励起部では一元素ずつ励起され，他の元素と炎中では共存しないことで，共存元素の影響なしに定量が可能となる点である。このことはまた，類似組成の標準試料がなくても，目的元素の量が正確に判明しているものがあれば，正確な定量分析が可能となることを意味している。また，高感度であり，真空紫外部に輝線をもつ元素までを含む多数の元素の分析もでき，しかも，ガス，液体，固体試料の，それも微少量からかなり多量の試料まで取扱える装置，方法はほかにないと思う。

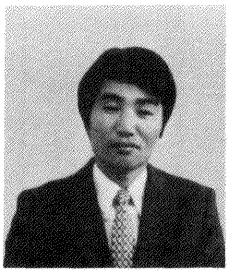
参考文献

1）Margoshes, M. & Scribner, B. F.：*Spectrochim. Acta*, **15**, 138 (1959).
2）Mavrodineanu, R. & Hughes, R. C.：*ibid.*, **19**, 1309 (1963)
3）石田良平：分光研究，7, No. 3, 36 (1959).
4）Ishida, R.：*Science of Light*, **12**, 16 (1963).
5）石田良平：東工試報告，**59**, 135 (1964).
6）Owen, L. E.,：*Appl. Spctry.*, **15**, **150** (1961)
7）Valente, S. E. & Schrenk, W. G.：*ibid.*, **24**, 197 (1970).
8）山本　学：分光研究**12**, No. 2, 84 (1963)
9）武内次夫，桜井茂徳：分析化学，**16**, 888 (1967)
10）Serin, P. A. & Ashton, K. H.：*Appl. Spectry.*, **18**, 166 (1964).
11）Lerner, R.：*Spectrochim. Acta*, **20**, 1619 (1964).
12）Sirois, E. H.：*Anal. Chem.*, **36**, 2389 (1964).
13）West, C. D. & Hume, D. N.：*ibid.*, **36**, 412 (1964)
14）Wendt, R. H. & Fassel, V. A.：*Anal. Chem.*, **37**, 920 (1965)
15）Dickinson, G. W. & Fassel, V. A.：*ibid*, **41**, 1021 (1969).
16）Murayama, S., Matsuno, H. & Yamamoto, M.：*Spectro. chim. Acta*, **23B**, 513 (1968)
17）Hingle, D. N., Kirkbright, G. F. & Bailey, R. M.：*Talanta*, **16**, 1223 (1969).
18）鈴木光泰：分析化学，**17**, 1529 (1968)
19）鈴木光泰：*ibid.*, **18**, 176 (1969).
20）Yamamoto, M. & Murayama, S.：*Spectrochim Acta*, **23A**, 773 (1967).
21）後藤秀弘，厚谷郁夫，鈴木光泰：分析化学，**16**, 735 (1967).
22）武者宗一郎，細井昭宏：化学の領域，**23**, 137 (1969).
23）村山精一：応用物理，**37**, 1084 (1968)
24）鎌田仁，去来川汎人：化学と工業，**19**, 739 (1966).

U.D.C. 543.422.4.063

微量試料の赤外分析

黒崎 和夫* 仁科 勉**



1. 序

微量試料の赤外分析については，1954年以来多くの論文が発表されており，[1)~7)] 赤外分析に多量の試料を必要とするというそれまでの概念は完全に打破られた。これらの論文の中で，Sparaganaの仕事は特に注目に値する。彼は0.5 mmφの試料錠剤に対して，反射形ビームコンデンサを用いて，0.05 μgのphenobarbitalの赤外スペクトルを得ている。[7)] しかし，この光学系は一般的ではないうえに，通常使う光束エネルギーの10%程度しか使えないため，非常に注意深く光学系を調整する必要がある。また最近では，干渉形分光光度計を利用することによってngオーダーの試料まで測定できるようになってはいるが，この方法は現在のところ余り一般化された方法ではない。筆者等は容易に入手し得る市販の分散型の装置を使って微量試料のルーティン分析を行う場合，よりよい赤外スペクトルを得るにはどのような測定および試料調製を行うべきであるかを検討した結果，一般化し得る技術を確立することができたので，以下にその内容を報告する。

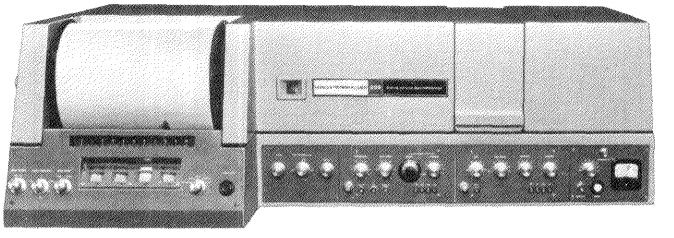
2. 装　置

微量試料に対して良好なスペクトルを得るには，装置が備えるべき要件として，(1)S/Nのよいこと，(2)100%ラインのドリフトの少ないこと，(3)検出器が高感度であることおよび(4)光源の明るいことが，要求されている。これらの諸要素を満足する分光光度計として，日立パーキンエルマー225形赤外分光光度計が用いられた。さらに微量試料を含むミクロ錠剤に対して光束を有効に利用するために，日立IRB3形ビームコンデンサ（×1/4）によって試料に集光させるようにした。この場合の錠剤の直径は2.5 mmである。試料錠剤はホルダに保持されてビームコンデンサ（B.C.）系に置かれ，前後の位置は固定されるが，調整ねじおよび移動板によってそれぞれ上下および左右に移動できるようになっている。

3. 装置に関する条件

B.C.を試料光路（S.B.）側に置き，試料錠剤を保持しているホルダを垂直面内に置いて上下左右に動かすと透過率が変化する。実際の測定では，この透過率が最大であるような位置を求める必要がある。一方，低波数領域では，スリット幅が広くなり，左右のわずかな動きが鋭敏に透過率に影響する。[2)] そこで，今の場合は800 cm^{-1}のところで上記の位置を求めた。

次に，吸収が小さい場合でも容易に検出し得るようにするには，100%ラインが全領域にわたって安定になるようにしなければならない。図1において，1はS.B.と補償光路（R.B.）のいずれにも，B.C.も試料もおかない通常の測定時の100%ラインを示す。S.B.にB.C.を入れているが，KBr錠剤を置いてない場合，3はS.B.にB.C.とKBr錠剤を置いた場合の100%ラインである。光源からの光束はB.C.で収斂（しゅうれん）するとはいうものの，2と3においてはかなりの部分の光束が失われることを示す。そのうえ，3には3,500および1,650 cm^{-1}付近に水蒸気の影響が現われている。2,000および1,000 cm^{-1}におけるギャップは回折格子の切り換えによるものである。4は3と同じ条件にしたうえで，R.B.に減光器を入れて透過率を上げたものである。これにより，透過率は80%近くまで上がったものの，100%ラインのドリフトがさらに激しくなっている。5はS.B.およびR.B.にB.C.およびKBr錠剤の両方を置いたものである。R.B.におけるホルダーの位置はS.B.に何も入れない時，チャート上の透過率が最小になるように調整された。5はほぼ満足できる100%ラインであるので，以下の実験は5と同じ条件のもとで行なうことにした。



日立パーキンエルマー225形 赤外分光光度計

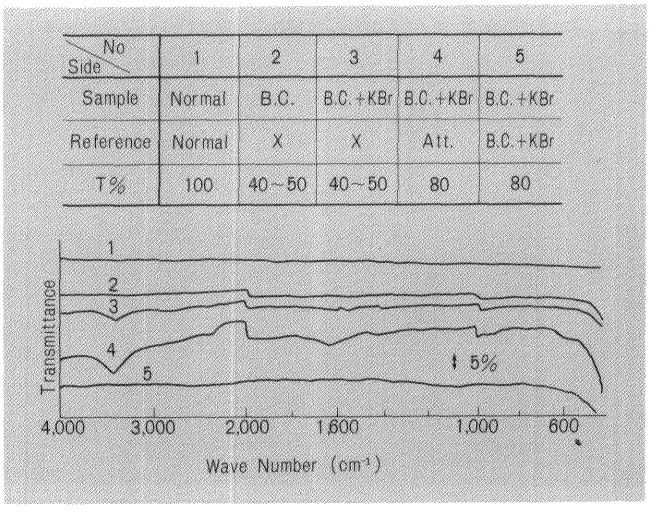


図1　各種条件下における100%ラインの変動

4. 試料調製上の条件

小さい試料錠剤に光を集光する場合，錠剤の中央部では光束のエネルギー密度が高く，周辺部では低くなるので，錠剤を作るとき試料が錠剤の中央部に集中するように作れば光束エネルギーをより有効に使うことができる。実際には2.5 mmφのミクロ錠剤成型器の型の中に図2に示すようにドーナツ状に2～3 mgのKBr粉末を置き，その中空部に試料が含まれたKBr粉末を1～2 mg置いてプレスして試料錠剤を作る。この方法を筆者等は集中法と名付けている。

* 富士写真フイルム㈱ 足柄研究所 部長研究員，理博
** 富士写真フイルム㈱ 足柄研究所 研究員

図3は集中法（破線）と普通の方法（実線）の比較を示したデータである。いずれの場合にも2μgのphenacetinが扱われている。この図でわかるように，集中法で測定すると吸光度が約1.5倍になることが示されている。

5．応用例

以上の装置および試料調製上の条件を用いて測定された例を**図4**および**図5**に示す。**図4**には有機化合物の一例として1-phenyl--5-mercaptotetrazoleがとりあげられている。一番上の吸収曲線は10mmφのKBr錠剤中に500μgの試料が含まれているものを通常のB.C.を用いない方法で測定したもの，真中のものは1μgの試料で本法を応用したもの，一番下のものは透過率を8.5倍に拡大したもの（ただし，波数スケールが上のものと一致していない）である。

図5は無機化合物の一例として硫酸カリウムの吸収曲線を示したものである。一番上のものはB.C.を用いない通常の方法によって得られたもの。真中および一番下のものはそれぞれ1および0.14μgの試料から得られた吸収曲線である。

以上の方法は希薄溶液中の難揮性成分の迅速確認に応用用できる。たとえば，Hydroquinone 1％水溶液1μℓ採取し，あらかじめ赤外線ランプで加熱されている清浄なガラス板に滴下し，数分間放置すると，水が蒸発して10μgのHydroquinoneが残る。これをKBr粉末と混ぜて試料錠剤を作り測定された吸収曲線を**図6**に示す。この技術は液体クロマトグラフィまたは薄層クロマトグラフィによって分けられたフラクションのように限られた容積の溶液中の成分の確認に応用されている。また，反応系にほとんど影響を与えずに反応途中の生成物を取り出して解析することへの応用も期待されている。

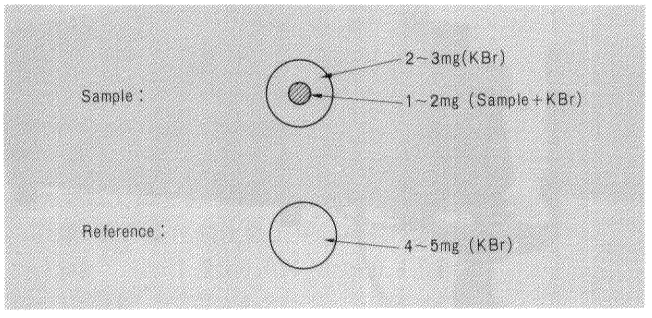


図2　集中法の模式図

参考文献

1）相沢，坪井，田所，達家：化学の領域増刊43号 赤外線吸収スペクトル第12集，31（1963）
2）田村，二宮，鈴木，知久：分析化学，12，372（1963）
3）Jasco Report 6-2（1969）
4）Ingebrigtson, D. N. & Lee Smith, A.：*Anal Chem.* 26, 1765(1954)
5）Anderson, D. H., & Woodall, N. B.：*Anal Chem.* 26, 431(1954)
6）White, J. U., Weiner, S. Alpert, N. L. & Ward, W. M.：*Anal Chem.* 30, 1694 (1958)
7）Sparagana, M. & Mason, W. B.：*Anal. Chem.* 34, 242(1962)

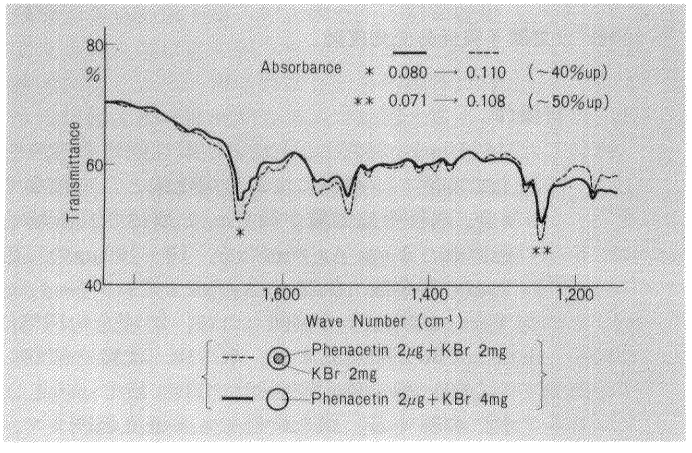


図3　集中法と通常法との比較例

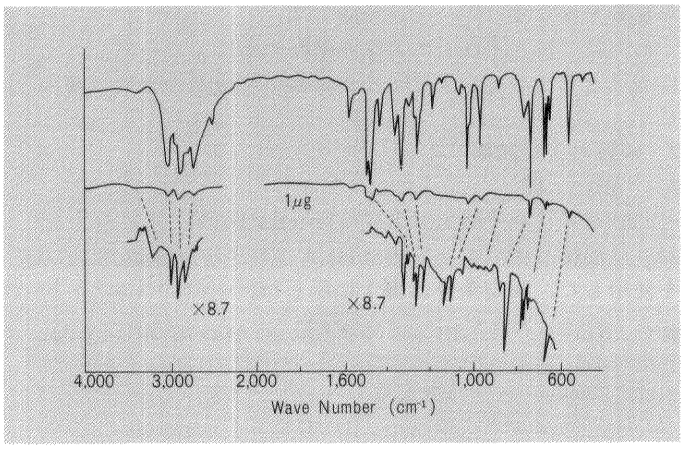


図4　1-phenyl-5-mercatotetrazoleの赤外吸収

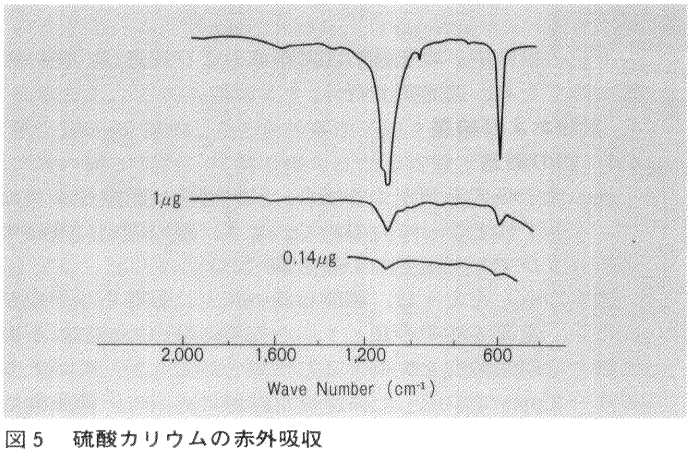


図5　硫酸カリウムの赤外吸収

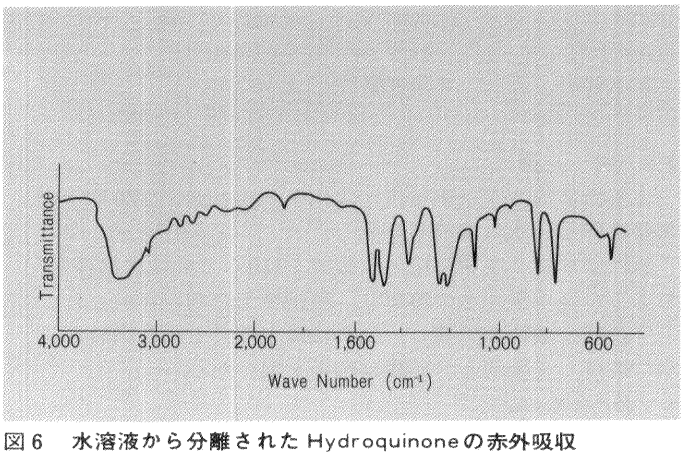
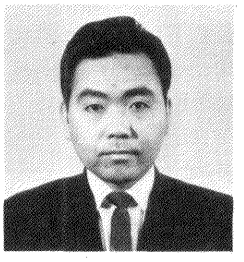


図6　水溶液から分離されたHydroquinoneの赤外吸収

U.D.C. 543.422.6:546.76′48′22/.24-162:546.13.062

原子吸光分析法によるカルコゲンスピネル単結晶中の塩素の定量

飴谷公兵* 和田安生** 岡本文雄**


1. 緒　言

$CdCr_2S_4$や$CdCr_2Se_4$で代表されるスピネル構造をもったカルコゲン化合物が種々合成され，強磁性をもった半導体として，ここ数年注目を集めているが，その磁気的，電気的あるいは光学的性質について，非常に多くの研究が報告されている。これらの単結晶は，通常，塩素ガスを使用した化学気相輸送法によって育成される[1]が，輸送媒体として使用した塩素が結晶中に不純物として含まれることが知られており[2]，また，イオウやセレンを塩素で置換し，結晶の主成分として塩素を含んだ化合物，たとえば，$CuCr_2Se_3Cl$も合成されている[3]。これら結晶に含まれている塩素が，結晶の物性に影響を与えることは容易に予想されるが，その定量的検討はまだ行われていない。通常育成される結晶の大きさは2～3mm，重さ数mg程度のものであり，これら小さな結晶中の広範囲にわたる塩素の含有量を迅速に定量する方法として，原子吸光分析法を検討した。

原子吸光分析法による塩素の定量については，銀の原子吸光を用いた間接定量法がいくつか報告され[4~10]，種々の検討がなされているが，塩化銀の沈殿を作成するという点では一致しており，塩化銀を沈殿させた後，沈殿をアンモニア水に溶解し定量する方法[4~6]と濾液中の過剰の銀量から定量する方法[7~10]とに大別される。

本実験では，それらの方法を種々の条件下で検討し，上に述べたカルコゲンスピネル単結晶中の塩素の定量に適用した。

2. 装置および試薬

2.1 装　置

208形 日立原子吸光分光光度計をQPD$_{54}$形 日立卓上記録計に接続し用いた。光源はHLA-3日立中空陰極ランプを使用した。測定条件は**表1**に示した。

表1 Working Conditions for Silver Atomic Absorption

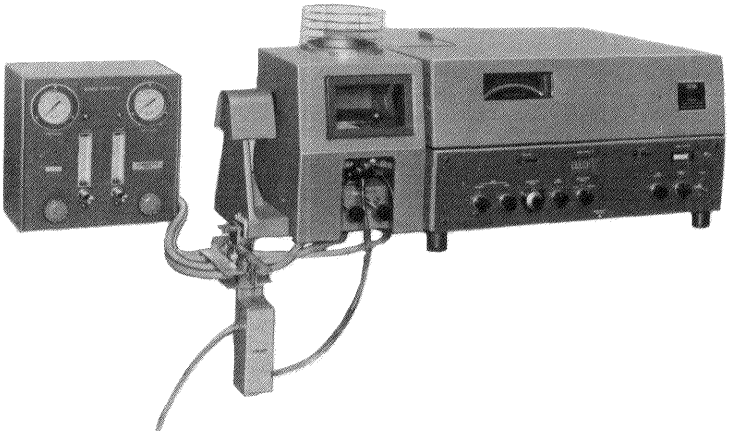
Wavelength	328.1 nm
Lamp current	10 mA
Slit setting	1 (0.32 nm)－2 (1.8 nm)
Burner height	Scale position 2 (beam height above burner, approximately 20 mm)
Air	1.8 kg/cm², 13.0 l/min.
Acetylene	0.5 kg/cm², 3.0 l/min.

2.2 試　薬

塩素標準溶液：試薬特級の塩化ナトリウムを270℃で乾燥後精秤し，水に溶解し作成した。

銀標準溶液：試薬特級の硝酸銀を110℃で乾燥後精秤し，できるだけ小量の水に溶解し，濃硝酸で希釈し作成した。

その他，必要な試薬は，試薬特級または1級の硝酸塩を水に溶解して使用し，硝酸は特級を用いた。



208形 日立原子吸光分光光度計

3. 分析操作

粉砕した試料10mgを精秤し，上述の硝酸性銀標準溶液を加え，湯浴上で溶解し，同時に塩素を塩化銀として捕集する[11]。この場合，試料中塩素量が約1mgと期待される場合は，5 ml の銀溶液（1 mg Ag / ml）を，10～100μgの塩素に対しては2 ml の銀溶液（0.25mgAg/ml または0.5mgAg/ml）を添加する。試料が十分溶解した後，溶液を約10倍に希釈し，湯浴上で30分間熟成する。氷冷後，沈殿を濾別し，冷希硝酸（1：50）25～30ml で数回に分けて洗じょうし，アンモニア水に溶解する。銀を定量できる濃度範囲まで，濾液および沈殿溶解液を適宜希釈し，それぞれ硝酸0.05N，アンモニア3％に調整して，銀を定量し，当量の塩素量を算出する。

上記の操作中，塩化銀の沈殿生成および濾過は，光の影響を防ぐため，遮光下で行う。

4. 実験および結果

4.1 銀の測定

銀の原子吸光を測定する場合，試料溶液は硝酸性またはアンモニア性となっているので，まず，銀の測定に及ぼす硝酸およびアンモニアの影響を調べた。

図1に示したように，硝酸は銀の測定に影響を与えなかったが，希薄溶液中の銀イオンを安定に保つため，以下の実験では硝酸濃度を0.05Nとして銀を測定した。このとき，銀0～2 ppm で作成した検量線は直線であった。硝酸酸性下で共存が考えられる数ppmから数百ppmのCu^{2+}，Cr^{3+}，

* RCA基礎研究所
** RCA基礎研究所 理博

Cd^{2+}およびSO_4^{2-}の銀の測定に及ぼす影響を調べた結果，表2に示したように，これらのイオンは銀の測定に影響を与えなかった。

アンモニアは，**図2**に示したように，銀の測定値を幾分不安定にした。アンモニア濃度を3％と一定に保ち，銀を測定した。検量線は硝酸酸性の場合と同様に，検討した銀0～2ppmの範囲内では直線であった。

4.2 塩化銀の沈殿生成

硝酸酸性下での塩化銀の溶解度[12]を考慮すると，溶液量を20～50mlとした場合，定量的に塩化銀として沈殿可能な塩素は10μg以上と考えられる。分析に提供される試料は最大10mgであり，また，試料の中の塩素の含有量は広範囲にわたっているので，塩化銀沈殿生成および沈殿剤の添加量の検討を，塩素1mgと10～100μgとに分けて行った。**表3**に1mgの塩素に対する結果を，**表4**に10～100μgの塩素のものをそれぞれ示した。表の最後の行に与えたように，真値と分析値との偏りは，本実験では次のとおりであった。

塩素量	塩化銀沈殿より	過剰の銀量より
1mg	−1.7±0.9％	+0.4±1.2％
10～100μg	−3.2±4.2％	+3.4±4.0％

1mgの塩素についての結果に比べ，10～100μgの塩素についての結果のほうがその偏りは幾分大きい結果となった。また，一般に沈殿より求めた値は負の偏りとなったが，これは，濾過，洗じょう，再溶解などの分析操作に伴う塩化銀沈殿の機械的な損失に起因するものと考えられる。沈殿剤の添加量は，それら2つの表からわかるように，大過剰よりも小過剰の場合に，塩素の良好な回収結果を得た。したがって，3.「分析操作」で述べたように，約1mgの塩素に対しては5mgの銀を，100μg以下の塩素に対しては1mgまたは0.5mgの銀を添加した。

異種イオン共存下での塩化銀の沈殿生成については，0.5～1.5mgの塩素に2mgの銅，3mgのクロム，3.5mgのイオウを共存させて調べた結果を**表5**に，10～100μgの塩素に3mgのカドミウム，3mgのクロム，4mgのイオウを共存させてしらべた結果を**表6**にそれぞれ示した。これら異種イオンの添加量は，実試料10mgを採取したとき共存が予想される量に近い値とした。真値と得られた分析値との偏りは，上述の異種イオンが共存しない場合と同様の傾向を示し，これら異種イオン共存下でも，塩素の回収はその偏りの範囲内で満足できるものであった。

4.3 単結晶の分析結果

以上検討した結果，本方法により10μgから約1mgの塩素が定量可能であるとわかったので，分析操作に従って，単結晶の分析を行っ

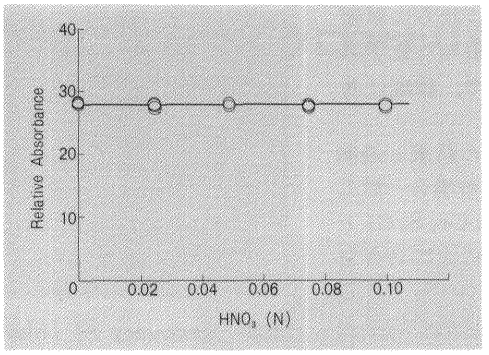


図1 Effect of Nitric Acid on Silver Absorption, Ag：1.00ppm

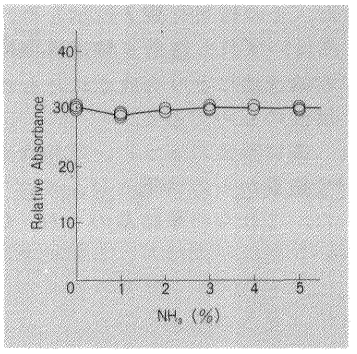


図2 Effect of Ammonia on Silver Absorption, Ag：1.00ppm

表2 Interference Study for Silver Atomic Absorption

Ions	Salts added as,	ppm	Ag added, ppm	found	deviation (%)
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$	2.00	0.500	0.502	(+0.4)
〃	〃	〃	1.000	0.999	(−0.1)
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3$	3.00	0.500	0.499	(−0.2)
〃	〃	〃	1.000	1.008	(+0.8)
〃	〃	200	0.400	0.400	(0)
〃	〃	400	0.800	0.802	(+0.3)
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	200	0.400	0.395	(−1.3)
〃	〃	400	0.800	0.799	(−0.1)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	4.00	0.500	0.500	(0)
〃	〃	〃	1.000	1.014	(+1.4)
〃	〃	400	0.400	0.400	(0)
SeO_3^{2-}	H_2SeO_3	600	0.400	0.398	(−0.5)
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$	2.00	0.500	0.496	(−0.8)
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3$	3.00	1.000	1.010	(+1.0)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	4.00			
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	300	0.200	0.198	(−1.0)
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3$	300	0.600	0.598	(−0.3)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	400	1.000	1.020	(+2.0)
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	200	0.200	0.198	(−1.0)
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_3$	200	0.600	0.600	(0)
SeO_3^{2-}	H_2SeO_3	600	0.800	0.798	(−0.3)
				Average	(+0.9±0.8)

表3 Recovery of 1 mg of chlorine

Ag added, mg	Cl found, mg: From AgCl ppt.	deviation(%)	From excess Ag	deviation(%)
5.00	0.998	(−0.2)	0.994	(−0.6)
10.00	0.987	(−1.3)	1.009	(+0.9)
15.00	0.977	(−2.3)	1.002	(+0.2)
20.00	0.975	(−2.5)	1.025	(+2.5)
25.00	0.978	(−2.2)	0.992	(−0.8)
	Average	(−1.7±0.9)		(+0.4±1.2)

表4 Recovery of microquantities of chlorine

Ag added, mg	Cl added, μg	Cl found, μg: From AgCl ppt.	deviation(%)	From excess Ag	deviation(%)
0.500	100	96.3	(−3.7)	98.9	(−1.1)
1.000	〃	97.0	(−3.0)	104.3	(+4.3)
2.000	〃	100.0	(0)	102.4	(+2.4)
0.500	50	47.7	(−4.6)	47.3	(−5.4)
1.000	〃	49.0	(−2.0)	53.4	(+6.8)
2.000	〃	49.4	(−1.2)	52.7	(+5.4)
0.500	25	24.4	(−2.4)	26.5	(+6.0)
1.000	〃	22.7	(−9.2)	26.0	(+4.0)
0.500	10	9.7	(−3.0)	10.8	(+8.0)
		Average	(−3.2±4.2)		(+3.4±4.0)

た。その結果を**表7**に示した。これらの単結晶はいずれも塩素を輸送媒体に用いた化学気相輸送法により合成されたもので，硝酸に易溶性のものである。

表に与えたように，沈殿からの結果と過剰の銀量からの結果とは，すべての場合一致した。これらの単結晶のうち，$CuCr_2S_3Cl$ という組成が期待される単結晶中の塩素含有量は，その式から計算される11.85wt%よりもすべて多い結果を得た。これら過剰の塩素を含む結晶では，イオウの含有量が期待値よりも小さくなっていることが別の実験からわかっている。他の結晶については，いずれもかなりの量の塩素が混入し，特に，銅を含む結晶には，相当量の塩素が導入されていることがわかった。

5. 結　言

208形日立原子吸光分光光度計を用い，塩素の間接定量法を検討した。Cu^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+} および SO_4^{2-} などの共存下で，塩素を塩化銀として沈殿捕集後濾別し，沈殿をアンモニア水に溶解して得た結果と，濾液中の過剰の銀量から得た結果とは一致し，どちらの方法でも塩素の定量が可能であった。しかし，共存するイオンが銀の測定を妨害しなければ，後者は分析操作中に生ずる塩化銀沈殿の機械的損失を防ぐことができ，良好な分析結果を得ることができる。化学気相輸送法によって合成された種々のカルコゲンスピネル単結晶中の塩素の定量を本方法によって解決し，原子吸光分析法の応用範囲を広げることができた。

終りに，終始変らぬ激励をいただいたP.K Baltzer博士，貴重な試料を提供された加藤勝弘氏および岡堯夫氏に深謝します。

表5 Recovery of chlorine in the presence of diverse ions (1)

Solution	Cl added, mg	Cl found, mg: From AgCl ppt.	deviation(%)	From excess Ag	deviation(%)
1	0.500	0.481	(−3.8)	0.503	(+0.6)
2	1.000	1.000	(0)	0.985	(−1.5)
3	1.500	1.488	(−0.8)	1.508	(+0.5)
		Average	(−1.5±2.2)		(−0.1±1.0)

Each solution contained 2mg of Cu(nitrate), 3mg of Cr(nitrate) and 3.5mg of S (sodium sulfate)

表6 Recovery of chlorine in the presence of diverse ions (2)

Solution	Cl added, μg	Cl found, μg: From AgCl ppt.	deviation(%)	From excess Ag	deviation(%)
1	10	9.5	(−5.0)	10.8	(+8.0)
2	25	24.1	(−3.6)	26.9	(+7.6)
3	50	51.6	(−3.2)	51.8	(+3.6)
4	100	99.4	(−0.6)	103.8	(+3.8)
		Average	(−3.1±1.6)		(+5.6±4.0)

Each solution contained 3mg of Cd(nitrate), 3mg of Cr(nitrate) and 4mg of S (sodium sulfate)

表7 Results of single crystal analysis, wt%

Sample Intended Composition	Cl found: From AgCl ppt.	From excess Ag
$CuCr_2S_3Cl$ (1)	13.2	12.9
〃 (2)	13.8	13.6
〃 (3)	14.1	13.8
$Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$	2.39～3.56	——
$Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ (x=0.4～0.6)	4.52～8.32	——
$FeCr_2S_4$	0.61	——
$CdCr_2S_4$	0.01～0.04	0.01～0.05
$CdCr_2S_4$*	0.004～0.07	0.003～0.07
In-doped $CdCr_2S_4$	0.02～0.04	0.03～0.04
Ag-doped $CdCr_2S_4$	0.08～0.14	——
Cu-doped $CdCr_2S_4$	0.22～0.33	0.22～0.34
$CdCr_2Se_4$	0.03	——

*Annealed in vacuum at 500～600℃ for 2～15 days.

参考文献

1) 岡本文雄，高橋立夫，和田安生：応用物理，**39**，471 (1970)
2) Harbeke, G. & Pinch, H. : *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1090 (1966)
3) Miyatani, K., Minematsu, K., Wada, Y., Okamoto, F., Kato, K. & Baltzer, P.K. : *J. Phys. Chem.*, **32** 7 (1971)
4) Westerlund, U.—Helmerson : *Atomic Absorption Newsletter*, **5**, 97 (1966)
5) Reichel, W. & Acs, L. : *Anal. Chem.*, **41**, 1886 (1969)
6) 藤沼弘，笠間和彦，竹内賢志，平野四蔵：分析化学，**19**，1487 (1970)
7) Ezell, J.B.Jr. : *Atomic Absorption Newsletter*, **6**, 84 (1967)
8) Bartels, H. : *ibid.*, **6**, 132 (1967)
9) Truscott, E.D. : *Anal. Chem.*, **42**, 1657 (1970)
10) 東福義信，平野四蔵：分析化学，**20**，142 (1971)
11) Kalinkin, I. P. & Aleskovskii, V. B. : *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Technol.* **6**, 553 (1963)
12) Seidell, A. & Linke, W.F. : "*Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*" *4th Ed.*, *I. P.* 62 (1958). (*D.van Nostrand Company, Inc., New York*)

U.D.C. 543.423.8:539.122.074.5:621.385.833.28

エネルギー分散形半導体検出器によるマイクロアナリシス

〔走査電子顕微鏡への応用〕

渡部忠雄* 永谷 隆*

1. 緒 言

微小部分の元素分析を非破壊的に行う手段として，数十kVに加速した電子線を試料表面に照射し，その試料から励起されるX線を検出して元素分析を行うX線マイクロアナライザ(以下「XMA」)が広く用いられている。しかし，1μmφ以下の領域の分析を行う場合，生物や繊維などのような電子線による試料の損傷の大きい試料については，元素分析が困難とされている。

近年，半導体検出器を走査電子顕微鏡(以下「SEM」)や透過電子顕微鏡(以下「TEM」)に取付け，0.1～0.3μmφ領域での元素分析が可能となった。

この装置は，通常の分散形X線分光器に比べ，きわめて高い分析感度をもち，生物などのように試料損傷の大きい試料での微小部分の元素分析には非常に効果的である。

現在，市販されている代表的な半導体検出器のメーカーは，KEVEX社，NUCLEAR DIODE社，ORTEC社，γ-CORPORATION社などがある。

2. 原理および構造

X線分析用の半導体検出器は，SiまたはGeの純度の高い単結晶にLiをドリフトしたものである。直径3～5mm，厚さ3mmのものが広く用いられている。図1に半導体検出器の結晶部分を示す。

数十kVに加速された電子線を試料表面に照射すると，試料を構成している各元素固有の特性X線が発生するが，半導体検出器は，この特性X線を直接検出器でとらえ，エネルギー分析する方式で，非分散X線分析法という。検出器に入射したX線は，Si原子をイオン化し，Si結晶中のI層の中で電子の⊕，⊖のペアをつくる。

検出器のP層，N層にはバイアス電圧(−500V～−1,000V)が印加されており，⊕電子はN層に，⊖電子はP層に集められる。このとき，X線の入射によりSi原子がイオン化するエネルギーは3.6eVであり，X線のエネルギー(E)に比例した電荷Q ($Q=E/3.6\times1.6\times10^{19}$ coulombs) を発生する。この電荷はプリアンプに導かれ，そこで各エネルギーに比例した電圧パルスに変えられる。このプリアンプの初段に使われるFET(Field Effect Transistor)は，分解能とS/N比をよくするために冷却槽に入れ，液体窒素で−170℃に冷却して使用する。

プリアンプの出力は，さらに比例増幅器で増幅し，マルチチャンネルアナライザで，電気的にエネルギー(パルス波高に比例する)の選別を行い，最終的にCRT(ブラウン管)上またはチャート上に各元素の特性X線スペクトルを表示する。図2，図3に半導体検出器をSEMに装着した外観を，また図4にそのブロックダイアグラムを示す。

半導体検出器の性能の基準として，エネルギー分解能があげられる。エネルギー分能解を決める要因には，

*日立製作所 那珂工場

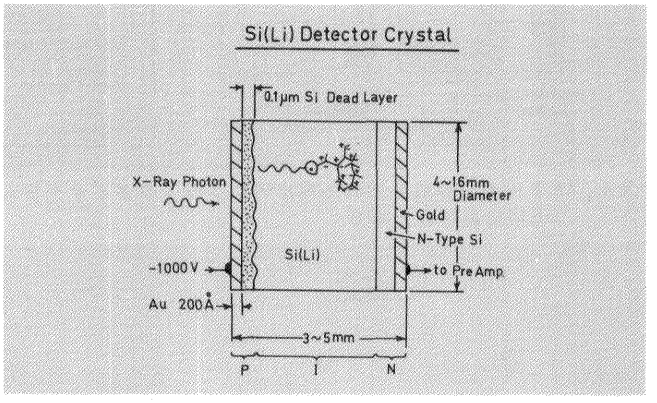


図1 S_i (L_i) 半導体検出器(ORTEC)

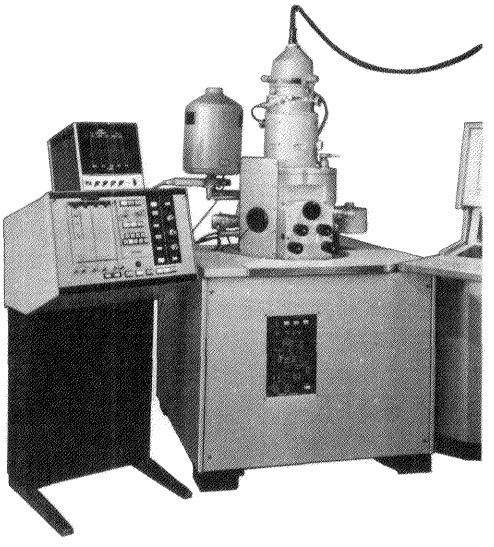


図2 HSM-2A形SEMに取付けた半導体検出器

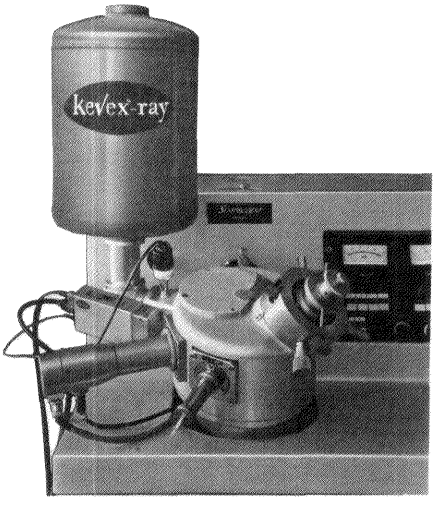


図3 SSM-2形SEMに取付けた半導体検出器

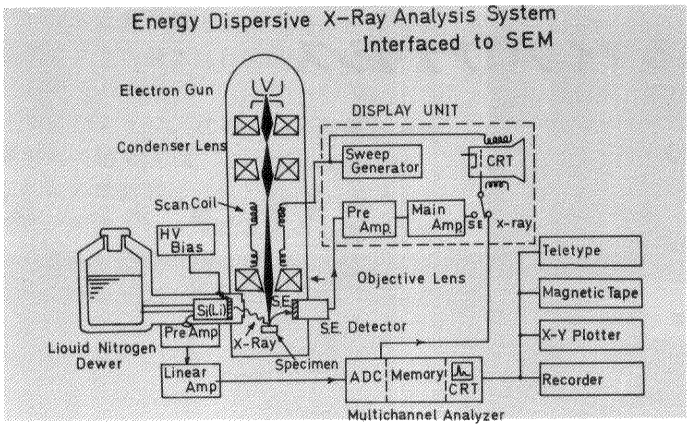


図4　エネルギー分散形半導体検出器のブロックダイヤグラム（SEMに取付けた場合）

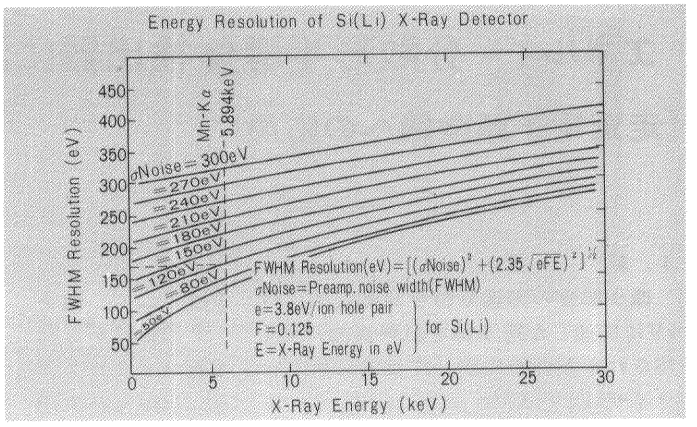


図5 プリアンプのノイズと半導体検出器の分解能の関係（ORTEC）

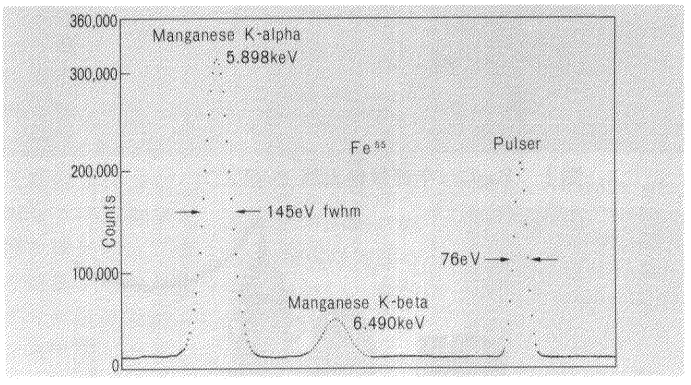


図6　半導体検出器のエネルギー分解能（Kevex）

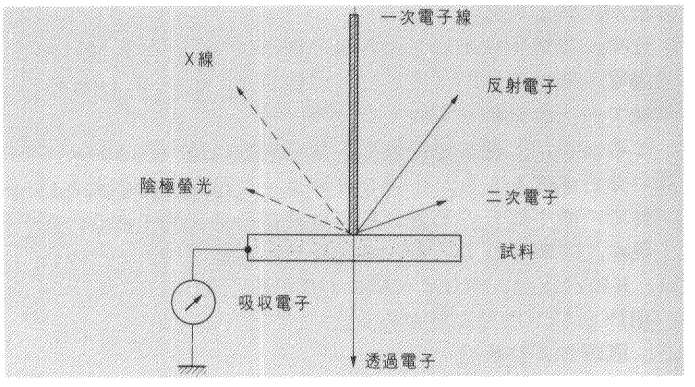


図7　試料に電子ビームが照射された時の諸現象

(1)　母材Siへの不純物の混合
(2)　プリアンプに使用するFETの初段Noise
(3)　検出器の静電容量
(4)　Si結晶の面積

などがある。**図5**にプリアプの電気的Noiseと検出器のエネルギー分解能の関係を示す。また，検出器の保証分解能は一般にMn－Kα(5.894keV)の特性X線を用いる。**図6**にエネルギー分解能145eVのピークを示す。

3．電子線照射により試料から得られる情報

SEM（走査電子顕微鏡）やXMA（X線マイクロアナライザ）は，数kV～数十kVに加速し，細く絞った電子線を，観察しようとする試料の表面に照射するが，このとき，試料の中でどんな現象が起るか考えてみる。

物質は究極的には数多くの原子から構成され，原子はさらに原子を取巻く電子からできている。試料に電子ビームが照射したとき，**図7**に示すように多くの情報が得られる。

一次電子線：試料に照射する一次電子で数kV～数十kVのエネルギーを用いる。

反射電子：一次電子の後方散乱された電子で，入射電子と同程度のエネルギーをもつ。

二次電子：一次電子により，試料から二次的に発生した電子で数eVのエネルギーをもつ。

透過電子：試料が薄いとき，試料を透過した電子

吸収電子：試料に吸収された電子で，電流としてアースに流れる。

陰極螢光：一次電子のエネルギーにより励起される可視から近赤外領域の光線

X　　線：一次電子のエネルギーにより励起されるX線で，特性X線と連続X線とに分けられる。

このように，一次電子を試料に照射するといろいろな情報を得ることができる。ここでは，SEMに半導体検出器を取付け，二次電子を用いて高分解能で試料表面を観察しながらX線を検出する微小部（0.5μmφ以下）の元素分析について述べる。

実際の元素分析には，試料から発生する特性X線のK.LM線を用いる。また，同時に発生する連続X線はバックグラウンドとなり，信号として用いる特性X線の強度より小さいことが望ましい。**図8**にX線発生の原理図，**図9**に特性X線と連続X線のピークを示す。

特性X線の強度は加速電圧に依存し，次のように表わされる。

$$I_{cha} \propto i\ (V_{acc} - V_{ex})^n \quad \cdots\cdots (1)$$

ここに　I_{cha}　：特性X線の強度
V_{acc}　：加速電圧（V）
V_{ex}　：特性X線の励起電圧（V）
i　：電流量（A）
n　：1.5～2（元素により，わずかに異なる）

図10にCuとSiを用いて加速電圧を20kVおよび10kVに変えたときの特性X線強度の測定例を示す。SiのK－X線の励起電圧は1.8keVである。加速電圧が高くなると特性X線の強度も増加するが連続X線もまた増加する。

連続X線と加速電圧の関係は次のように表わされる。

$$I_{con} \propto i Z V_{acc}^2 \quad \cdots\cdots (2)$$

ここに　I_{con}：連続X線の強度

V_{acc}：加速電圧（V）

Z　：原子番号

i　：電流量（A）

分析精度を上げるためには，特性X線と連続X線の比を十分大きくとる必要がある。この強度比は，

$$\frac{I_{cha}}{I_{con}} = \frac{C_i \cdot i\,(V_{acc} - V_{ex})^n}{C_2 \cdot i\,Z \cdot V_{acc}^2} = R \quad \cdots\cdots (3)$$

であり，**図11**のようになる。この図より加速電圧は励起電圧の3～4倍が有効であるが，実際には，加速電圧が高くなると電子線の試料中での拡散が大きくなり望ましくない。一般には，加速電圧は励起電圧の1.5～3倍の電圧を用いる。

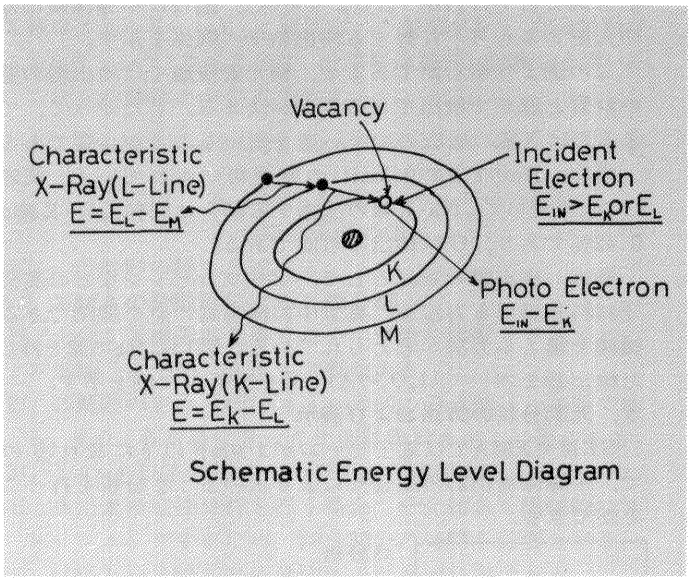


図8　物質からのX線の発生

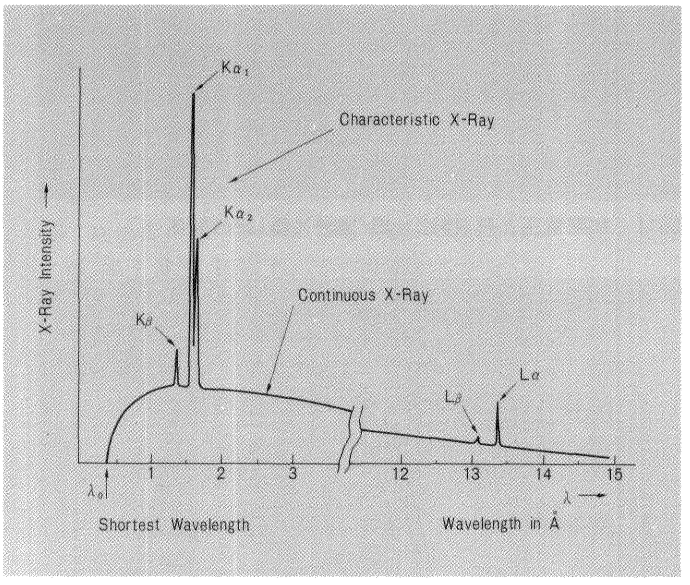


図9　特性X線と連続X線の強度分析

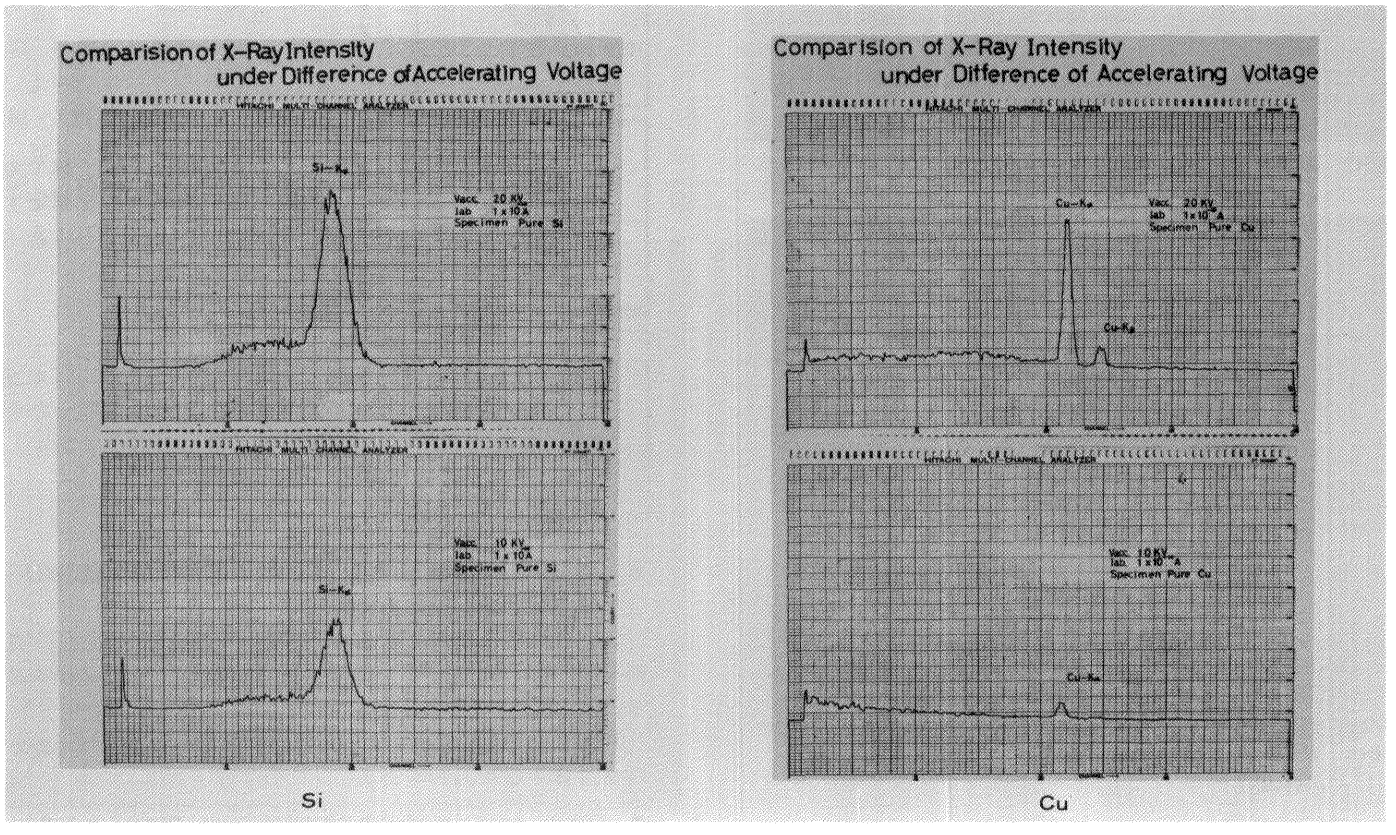


図10　加速電圧によるX線強度の比較

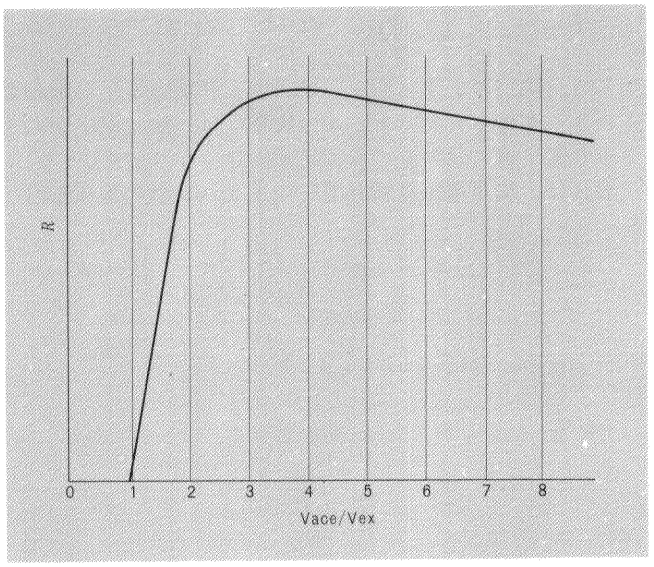


図11 加速電圧とR（特性X線/連続X線）比の関係

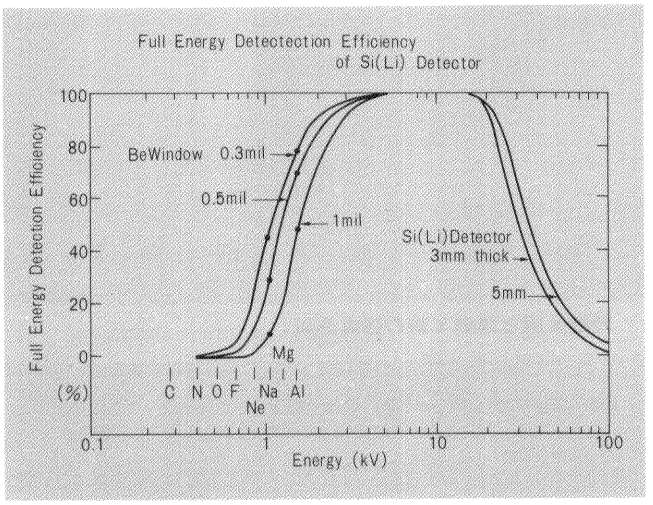


図12 半導体検出器の検出効率（ORTEC）

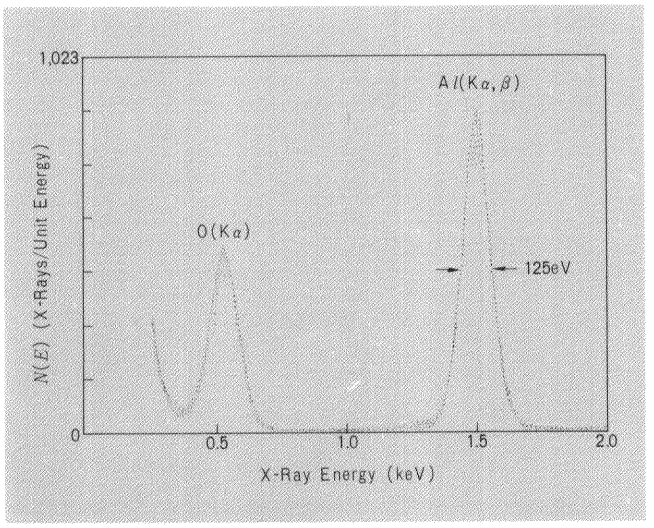


図13 Windowless半導体検出器によるAlとOの検出（Kevex）

4．試料からのX線検出

SEMおよびXMAに半導体検出器を取付けX線分析を行う場合，試料は真空中に置かれる。これは試料に電子線を照射するために必要である。

半導体検出器は，検出感度を上げるためにできるだけ試料に近づけ，X線発生源から検出器をのぞむ立体角を大きくとることが望ましい。また，試料表面の凹凸などによるX線の吸収を避けるためにX線取出し角を30°以上大きくとる必要がある。

半導体検出器の分析可能な範囲は$_{11}$Na～$_{92}$Uである（分散形X線分析では$_{4}$Be～$_{92}$Uまで可能）。**図12**に半導体検出器の入射エネルギーに対する検出効率の関係を示す。

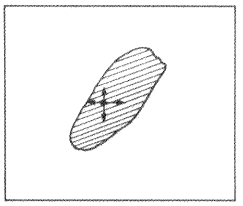
この図より明らかであるが，軽元素領域では検出器の窓の材質と厚さで検出できる元素が決まる。したがって，できるだけX線の吸収の少ない窓を用いることが必要である。

現在，Beの7.5μ（0.3mil）の窓が用いられている。実際この窓を用いて$_{11}$Na-K線の透過する割合は56%，$_{8}$O-K線は0.42%であり，$_{8}$Oは検出不可能である。

最近，検出器の窓材として，ポリプロピレンなどの高分子材料を用いる方法や，真空中の検出器の窓を開閉できる機構を備える方法が考えられている。**図13**にBeの窓を外した検出器を用いてAl_2O_3のAlとOを分析した例を示す。

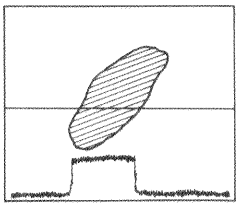
5．元素分析の方法および表示

SEMやXMAでは電子ビームが1μmφ以下に絞れるので，半導体検出器の組合せにより次のような分析を行うことができる。



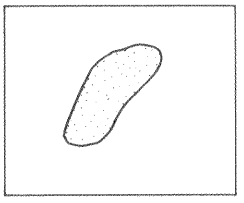
点分析

電子線を試料上の1点に止め，その微小部分の定性および半定量分析を行う。



線分析

試料上のある直線上を電子線で走査し，特定元素の濃度分析を測定する。CRT上またはチャート上に表示する。



面分析

試料上を電子線で二次元的に走査し，特定元素の二次元的濃度分布を知る。最終的には，CRT上に表示したものを写真撮影する。

6．非分散形半導体検出器（EDX*）と分散形分光器（WDS**）の比較

SEMとXMAは細く絞った電子線を用い，試料表面の観察や微小部の元素分析を行う装置で，基本的には同じである。

SEMは表面観察を主体としたものであり，XMAは元表分析を主体としたものである。

* EDXはエネルギー非分散形半導体検出器（Energy Dispersive X-Ray Analysis）の略

** WDSは分散形分光器（Wavelength Dispersive Spectrometer）の略

SEMに半導体検出器を取付けると，高分解能で像観察しながら0.1μm～0.5μm領域の元素分析を行うことができる。一方，分散形分光器はXMAに取付けられ，マイクロアナリシスとして広く用いられている。図14に非分散形と分散形の分析方法の比較を示す。

分散形は試料から発生したX線を分光結晶でとらえ，ここで分光されたX線だけが検出器に入る。非分散は試料から発生したX線を直接検出器でとらえ，各元素に対応したパルスを増幅したのち，マルチチャンネルアナライザでエネルギー選別を行う。最終的に，CRT上またはチャート上に各元素の特性X線スペクトルを表示する。各元素の特性X線はエネルギー(eV)と波長(Å)の表示があり，非分散形はエネルギー(eV)表示を用い，分散形は波長(Å)表示を用いる。

これらの関係を次の式で示す。

$$\varepsilon = \frac{12.4}{\lambda}\ (\mathrm{keV}) \quad \cdots\cdots (4)$$

ここに　ε ：特性X線のエネルギー(keV)
　　λ ：特性X線の波長（Å）

次に，分散形の得失を述べる。

6.1 XMAの分散形によるX線分析

(1) 十分なX線強度を得るために試料に照射する電子ビームを10^{-7} A～10^{-9} A流す必要がある。

(2) 広範囲の定性分析には2～3個の分光結晶が必要である。また，各結晶に合った比例計数管を選ぶ必要がある。

(3) 1μmφ以下の領域での分析が困難である。

(4) 多元素の定性分析を行う場合，分光結晶を機械的にスキャンニングするため，20～30分の時間を必要とする。

(5) 試料と分光器との位置関係の調整が必要である。

(6) 分光器を取付ける真空容器のスペースを広く必要とする。

(7) L/B比や波長分解能が優れており，定量分析の精度がよい。

(8) X線ピークは，K.L.M線のほかに高次線が検出され，ピーク解析が困難である。

(9) 広範囲の面分析ができない（図15参照）。

6.2 SEMの非分散形によるX線分析

(1) 二次電子像を観察する場合と同じ条件(電子ビーム10^{-10}～10^{-12} A）で元素分析が可能である。

(2) 高い検出感度があり，少ない電子ビームで分析できるので試料損傷が少ない。

(3) マルチチャンネルアナライザを用い，電気的にCRT上に表示する方式のため定性分析は2～3分で可能である。

(4) 微小領域1μmφ以下の分析が可能である。

(5) 試料表面の凹凸に関してX線強度が影響されにくい。

(6) Simpleな検出器であり，検出器の装着が簡単であり，また，試料との位置関係の調整が必要でない（機械的に動く機構がない）。

(7) 検出器を常時低温に冷やすため，液体窒素の補給(1 l /day）が必要である。

(8) 外部振動などマイクロホニックの影響で分解能が低下する。

(9) 検出器の窓（Be）によるX線の吸収が多く，軽元素領域(原子番号 10以下）での分析ができない。

(10) エネルギー分解能が悪く，K線とL線の分離が困難な場合がある〔Cu－K_β (8.904keV)とO_s－L_α (8.910keV)の分離など〕（図16参照）。

表1　半導体検出器と分散形分光器の特長の比較

No.	項　　目	非分散形(EDX)	分散形(WDS)
1	感度(分析時の試料電流)	10^{-10}～10^{-12} A	10^{-7}～10^{-8} A
2	分　解　能	10^{-2}	10^{-3}～10^{-5}
3	Line/Background (L/B比)	悪い(～100)	よい(100～1,000)
4	分析元素の範囲	$_{11}$Na～$_{92}$U	$_{4}$Be～$_{92}$U
5	試料のコンタミネーション	少ない	多い
6	試料のDamage	少ない	多い
7	定性分析のSpeed	早い(Display式)	遅い(Scaining式)20～30分
8	定量分析の精度	悪い	よい
9	検出器に対する試料位置の設定	数mm以内	±3μm以内
10	多元素同時分析	容易(電気的)	分光器の追加の必要あり
11	低倍像での元素分析	×20位	×300位
12	取付けスペース	小さい	広い
13	保　　守	液体窒素の補給(1l /day)	容易

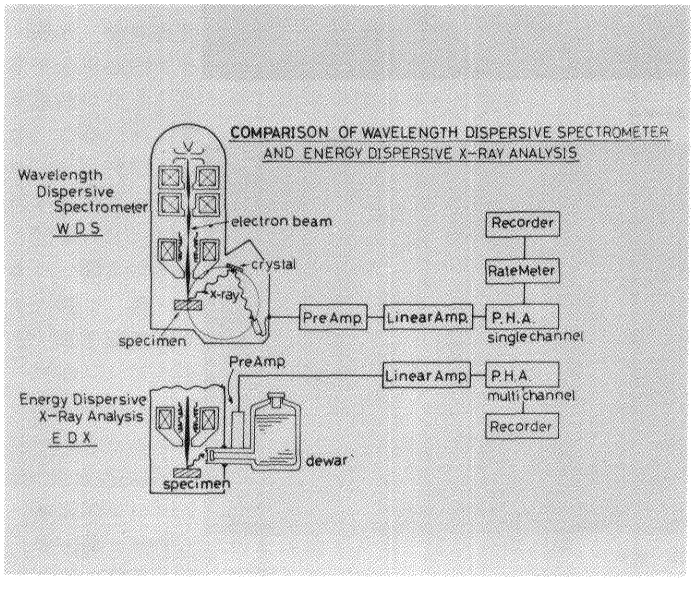


図14　非分散形と分散形X線分析の比較

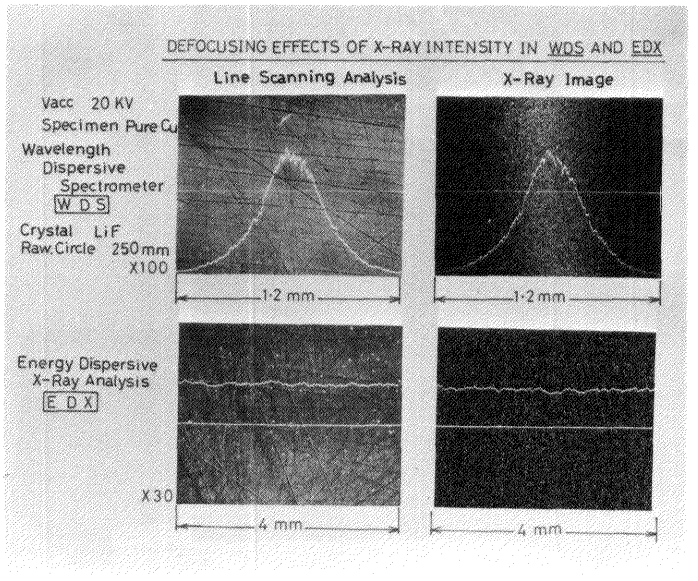


図15　非分散形と分散形の面分析の比較

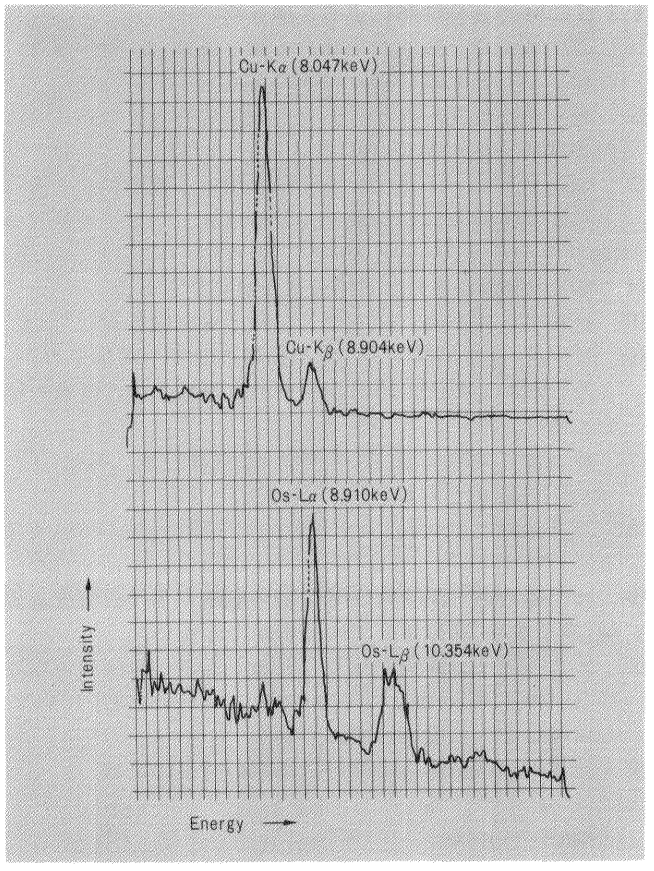


図16　2元素のK線とL線の重なり例

7. 応用例

7.1 軽合金の面分析（図17）

軽合金の中にSi，Wのロッドを埋めて作られた材料の元素分析の例を示す。SE像をX線像と比較すると明らかのように，SE像の中にある小さい白点がWであり，その周辺がSiでできていることがX線像よりわかる。また，材料全体はAlを主成分とする軽合金でできている。

7.2 ポリエステル繊維中のTiの検出（図18）

繊維の表面に付着しているTiの検出をした例である。写真上で白く見える所が線分析により，Tiであることがわかる。

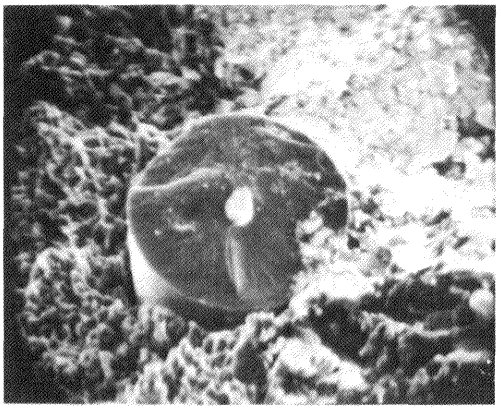
この写真より，X線のスポット分解能が0.2μmφが得られている。

7.3 酸化ニッケル鉱中のNiの偏析（図19）

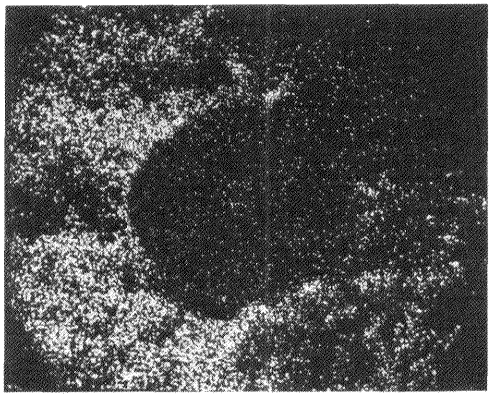
酸化ニッケル鉱の組成は，

Ni	Fe	SiO_2	MgO
2%	25%	30%	10%

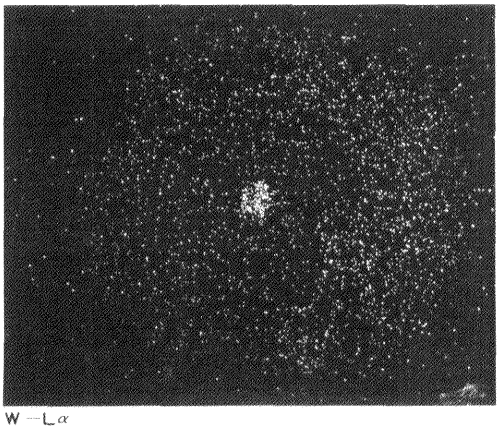
である。写真上でNiが1μmφの大きさで偏析している状態がNiの線分析で明りょうに示されている。また，点分析によりA点（NiのRichの所）ではFe，Mgが少なく，B点（NiのPoorの所）では逆にFe，Siが多くなっている。



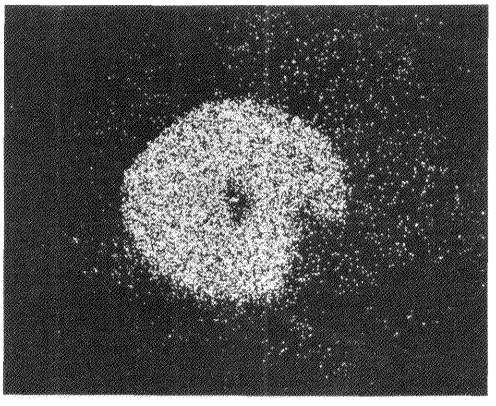
SE像



Al-Kα



W—Lα



Si—Kα

条件：Vacc 20kV
Iab 2×10^{-10}A
Mag. ×500

図17　軽合金の面分析

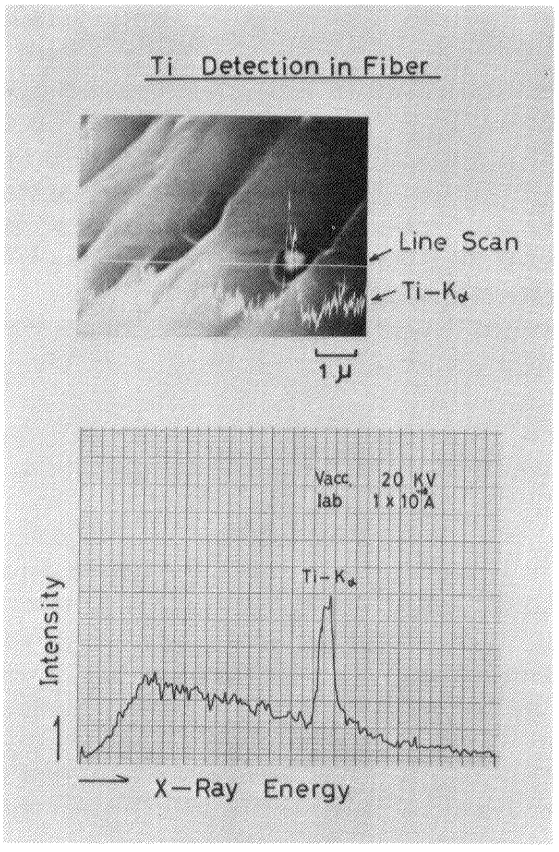


図18 ポリエステル繊維中のTiの検出

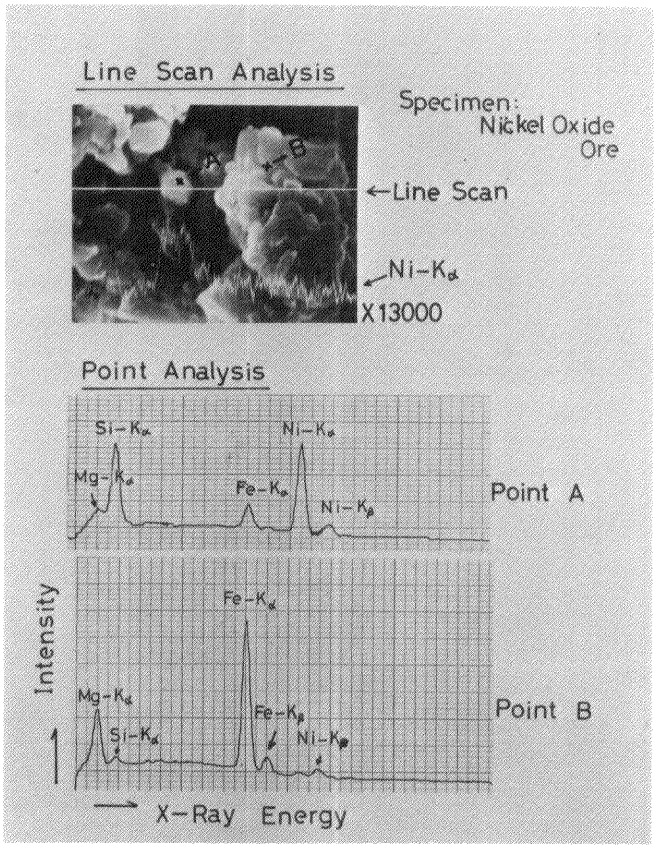


図19 酸化ニッケル鉱中のNiの偏析

U.D.C. 621.385.833.28

HU-12形日立電子顕微鏡用HSE-1形走査電子顕微鏡付属装置の概要

宮内恭一* 渡部忠雄* 窪添守起*

従来，物体表面の観察といえば，レプリカ法または反射電子像を観察するかであったが，近年，走査形電子顕微鏡が急速に発達し，その二次電子像がとって変るようになった。このため，電子顕微鏡に付属装置として走査形電子顕微鏡が取付けられれば非常に便利なので，研究者の間で注目を集めている。

図1にHU-12形電子顕微鏡にHSE-1を装着した外観を，また，図2にその系統図を示す。

1. 特　長

(1) 電子顕微鏡がもつ高性能のダブルコンデンサレンズと対物レンズとを組合せ3段縮少にすることによって，約30Aの電子線プローブを形成することができ，これを用いてきわめて分解能の高い走査形電子顕微鏡が得られる。

(2) 走査透過電子像(STEM)は普通の電子顕微鏡(CEM)と本質的には同じであるが，STEMの場合は拡大レンズ系を必要とせず，試料を透過する際に受ける電子線のエネルギー損失も像に影響を及ぼさない。

*日立製作所 那珂工場

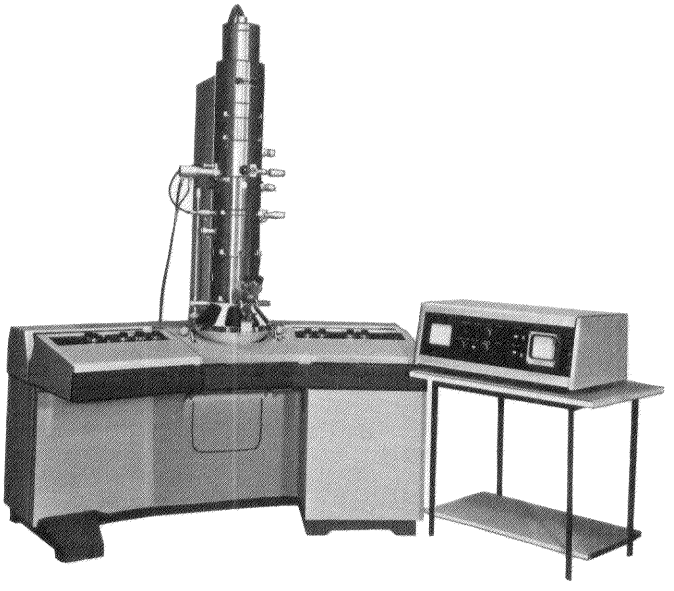


図1 HSE-1形付きHU-12形日立電子顕微鏡の外観

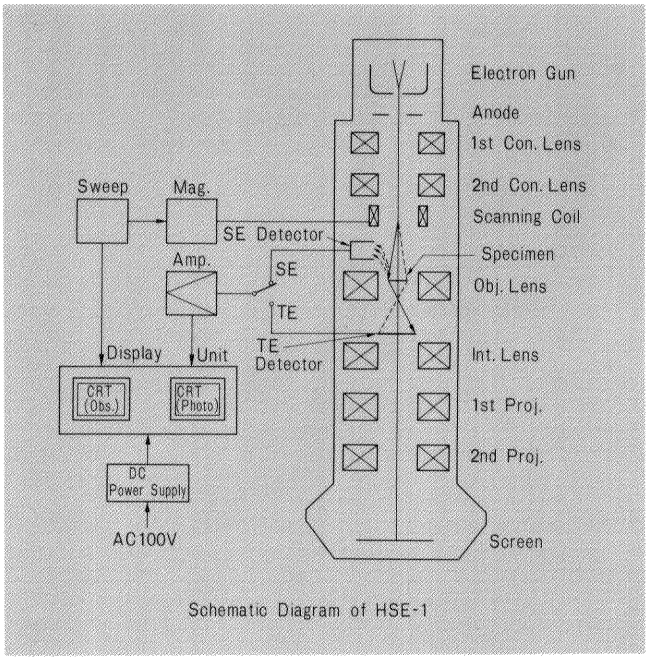


図2　HSE-1形付きHU-12形日立電子顕微鏡の系統図

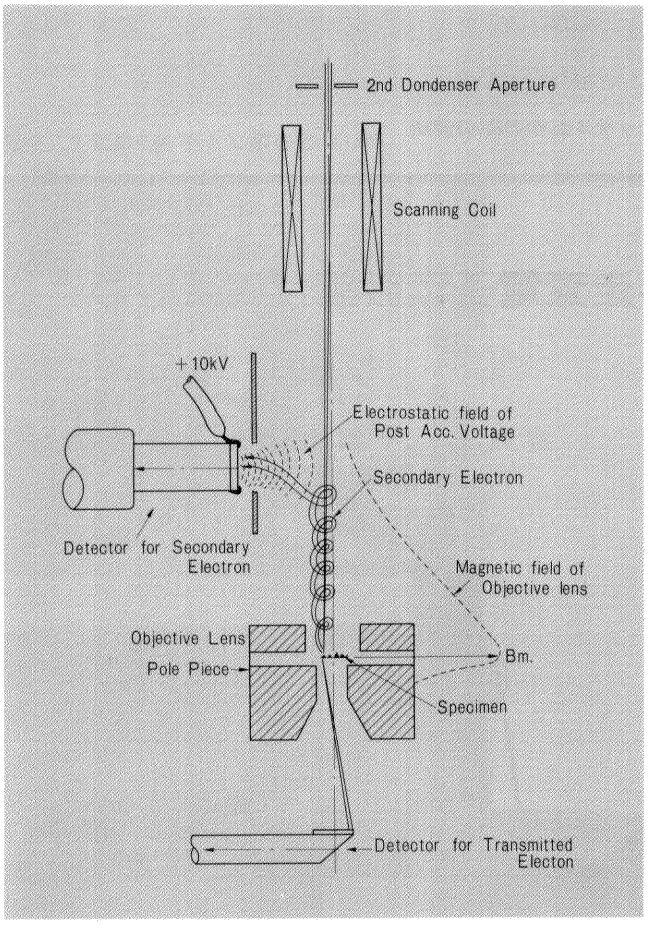


図3　走査電子像の検出原理

また，低コントラスト試料に対して，電気的な制御により容易にコントラストを付けることができ，さらにSTEM像とCEM像の対応ができる。

(3) 試料を照射する電子線密度が高いこと，像の明るさを制御できることなどから，加速電圧が低くても見掛け上の透過能がきわめて高く，超高圧電子顕微鏡に匹敵するほどである。したがって厚い試料が容易に観察でき，深みのある豊富な情報が得られる。

2．本装置の像検出原理

電子銃で形成されたクロスオーバーポイントを第1，第2コンデンサレンズで縮少し，さらに対物レンズの前磁場で縮少する。

このとき，第2コンデンサレンズでは機械的に絞りで縮少するため，絞り孔径は30μφ前後のものが使用される。最終的に，試料面上には非常にシャープな電子線スポットが作られ，試料上部に設置された走査コイルによって試料面を走査する。試料位置は対物レンズ磁場の中心附近に置かれる。

二次電子像の場合は，走査電子ビームによって，試料の原子に付随する電子がたたき出される。この電子は，対物レンズ磁場中で磁力線に垂直な平面で円運動をしながら集来され，試料面上方に移動して行く。このとき，二次電子のエネルギーによって運動半径は異なるが，結局二次電子が加速電界によって集束され，検出器のシンチレータの方向に加速され衝突する。これによってシンチレータが発光し，ライトガイドにより光電子増倍管に導かれ，そこで再び電気信号に変換される。

検出器で得られる信号量は試料を構成している物質や表面構造により異なるので，CRT(ブラウン管)上には輝度変化として現れ像を描く。

走査透過電子像の場合は，試料を透過して出てきた電子線を直接シンチレータもしくは半導体検出器面に当て，信号にして取出す。

また，倍率は試料面を走査する電子ビームの走査幅とCRTの走査幅(一定)との比で決定される。

図3に像検出原理を示す。

二次電子検出器は対物レンズ上部の試料室に取付けられる。この検出器の外観を**図4**に示すが，コンパクトに設計されており，操作取扱いがきわめて簡単である。検出器の内部には，シンチレータ，二次電子加速電極，ライトガイド，光電子増倍管，前置増幅器などが収納されている。

走査透過電子検出器は対物レンズより下に取付けられ，不要の場合は可動絞りを操作する場合と同様に電子線通路より取除くことができる。**図5**にその外観を示す。

HSE-1形のディスプレイ装置のおもな特長は，操作性を向上させるシグナルモニタが組込まれていることである。一般にSEMでの像観察は，CRT上にラスタをゆっくり掃引させ，その残像を利用する。このため，焦点合せをする場合，焦点が合っているかどうかの判断が非常に困難である。また，写真を撮影する場合も，像のコントラストや明るさが自由に変えられるだけに，適正な露出を決定するには，ユーザーの経験と勘に頼っている。ここで述べるシグナルモニタは像の「焦点」・「コントラスト」・「明るさ」に関する情報をCRT上に表示する装置である。

図6に示すように，シグナルモニタとして動作させる場

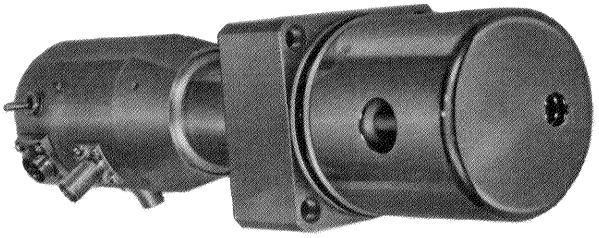


図4　二次電子検出器

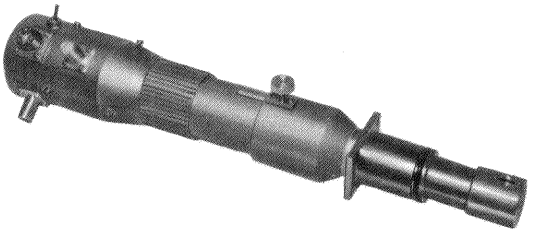


図5　透過電子検出器

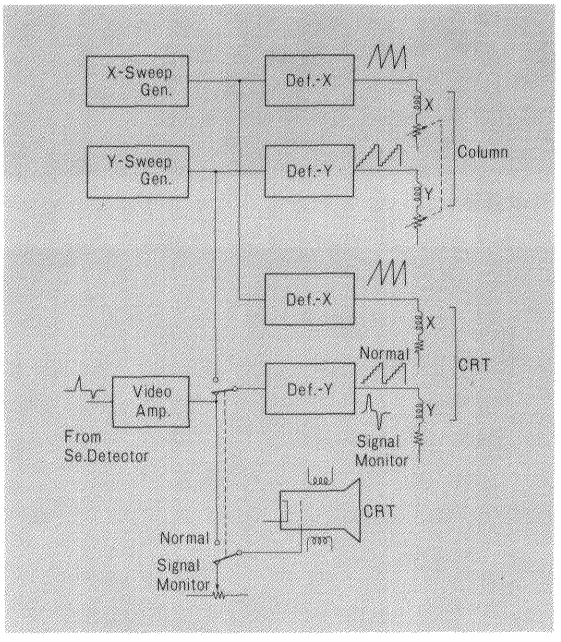


図6　シグナルモニタのブロックダイヤグラム

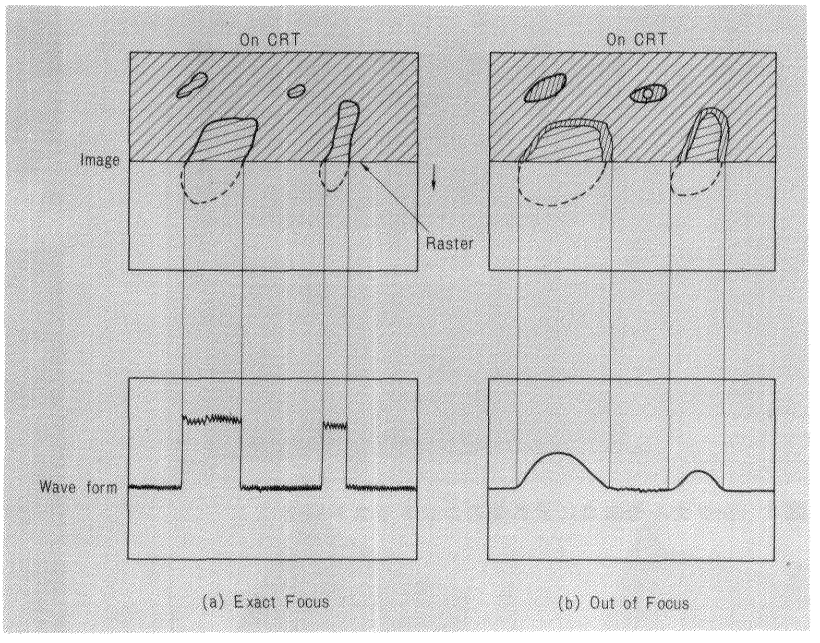


図7　シグナルモニタによる最適焦点の決定

合は，ビデオシグナルをCRTのY偏向に加え，X偏向は通常のディスプレイと同期し偏向する。ビデオシグナルの強弱は，Y偏向の偏向量として示される。

通常焦点調整はCRT上の像を見ながら像が最もシャープになるように行なう。これに対し，シグナルモニタによる方法では，波形のシャープネスにより像の最適焦点を決定する。したがって，CRT上の波形が最もシャープになった点が，焦点の合ったことを意味する。**図7**（a）参照〕。この波形は，CRTの輝度変調としてグリッドに供給していた信号をCRTのY偏向に加えて得られる。焦点が合っていない場合は**図7**（b）に示すように，波形がシャープネスを失って“なまり”，これが像をボケさせることになる。

ディスプレイへの通常像とシグナルモニタ像との切換えはプッシュボタンスイッチ一つで行う。

図8にシグナルモニタによる像のコントラスト調整の実例を示す。図中の“B”は明るさレベルを示し，“C”はコントラストのレベルを示す。この写真は，明るさレベル，“B”を一定にし，コントラストレベル“C”を変えて調整を行った例であるが，“C”のレベルを一定にし，“B”のレベルを変えて最適の明るさを決定することもできる。

以上の方法で最適の“B”，“C”のレベルを知っておくと写真撮影を容易にし良好な写真を得ることができる。

3．応用例と性能仕様

応用例

図9はAu蒸着粒子によるSTEM像の分解能を示すもので30A前後の分解能が見られる。

図10はメッシュ上に蒸着したAu粒子による二次電子像の分解能を示すもので，100Å前後の分解能を示している。

図11は兎の舌の切片で，厚さ約700Åの無染色試料である。

図12は，繊毛虫細胞で，切片厚さ0.5μ，同一視野を加速電圧75kKにおけるSTEM像とCEM像の透過能の比較を示す。STEM像はCEM像に比べ，優れた透過能および解像力を示している。

以上のように，本装置を用いることにより，電子顕微鏡をさらに広い応用分野をもつ電子顕微鏡として利用することができる。

ここでは，本装置の原理，特長を簡単に紹介したが，応用研究の足がかりとなれば幸である。

性能仕様

分解能	30Å	透過電子像
	100Å	二次電子像
加速電圧	25kV，50kV，75kV，100kV	
倍率	×1,000～100,000	
試料走査面積	最大 120μm×90μm	
試料支持用メッシュ径	3.2mmおよび8mm	

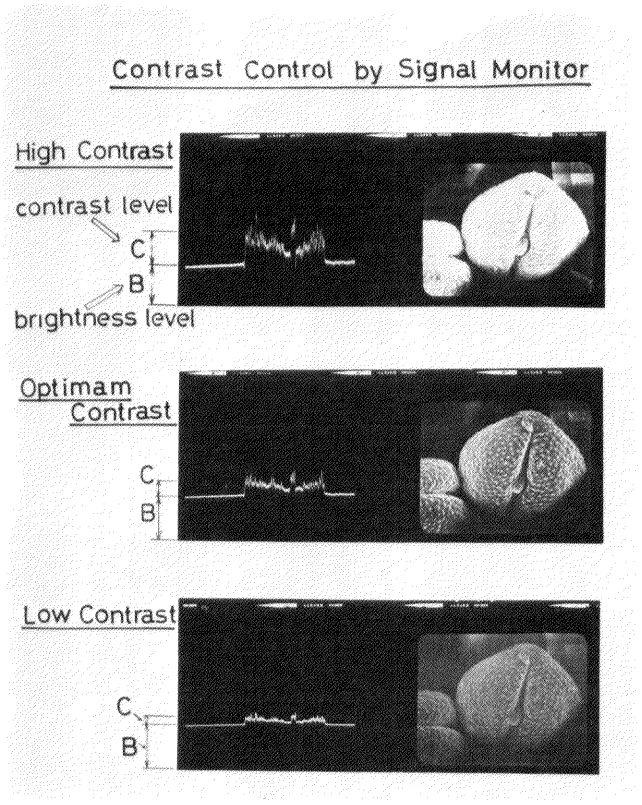


図8　シグナルモニタによる像のコントラスト調整

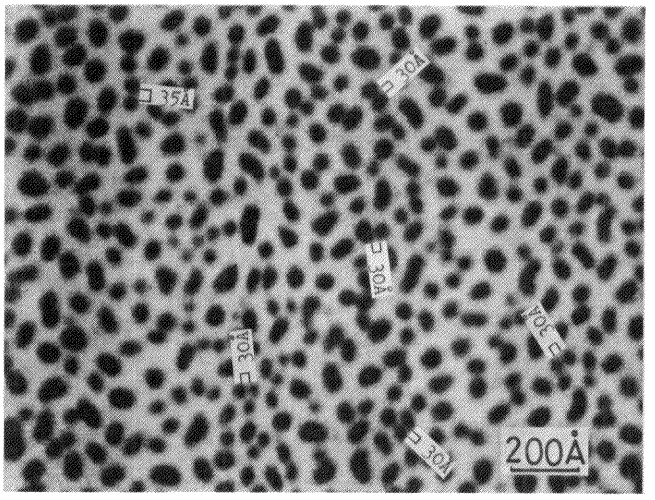


図9　走査透過像

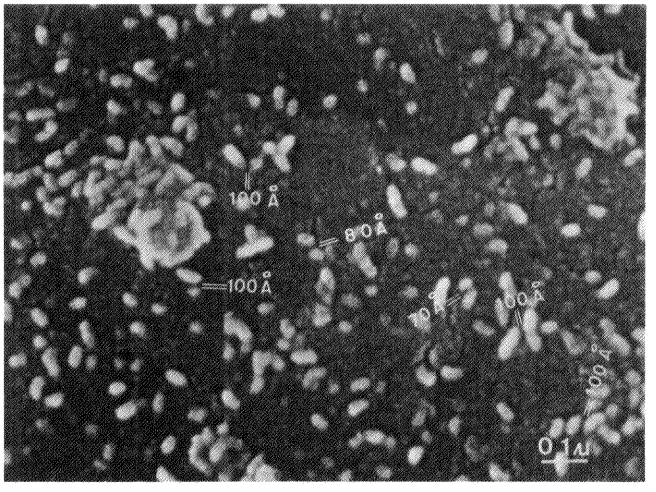


図10　二次電子像

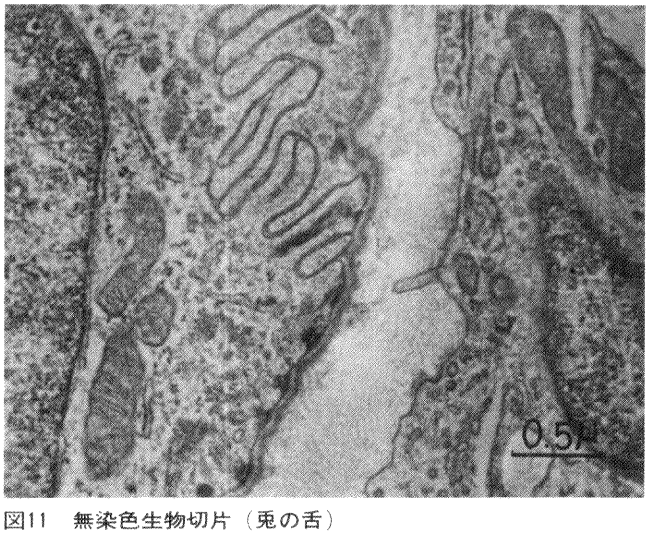


図11　無染色生物切片（兎の舌）

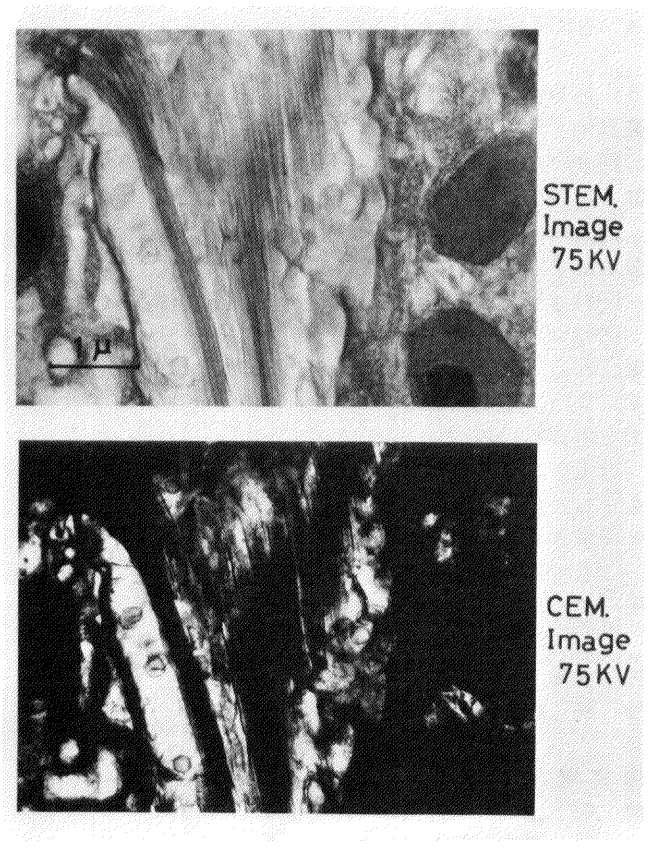


図12　STEM像とCEM像の比較（繊毛虫細胞切片）

U.D.C. 57.086.12/13:536.483:621.793.14

生物試料のFreeze FractureとFreeze Etching〔Ⅲ〕

――HFZ-1形 日立フリーズレプリカ装置――

赤堀　宏*　岡村定彦**

まえがき

これまで2回にわたり京都大学医学部，西占教授，上平氏によってフリーズレプリカの解説がなされたが，今回，西占教授の考案されたコールドメタルブロック式フリーズレプリカ装置を製品としてまとめ発表することになったので，その構造，操作法，特長などについて述べる。

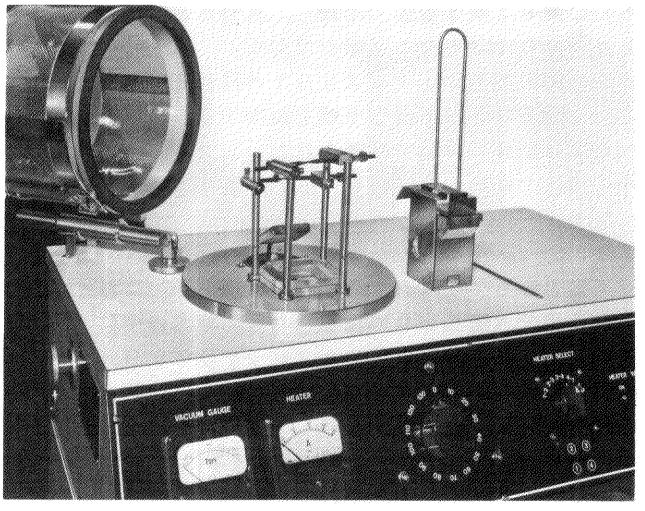
凍結破面のレプリカには次の2つがある。1つは新鮮な破面にただちにカーボン粒子とシャドー用金属を蒸着してレプリカをとるフリーズフラクチャレプリカで，いま1つは，試料を切断後温度を－100℃近くまで上げて，含有する水分を蒸発させたのち蒸着するフリーズエッチングレプリカである。

今回製品化したHFZ-1形日立フリーズレプリカ装置はわずかな部品の交換，追加でフリーズフラクチャ，フリーズエッチングのどちらにも使用できるものである。使用する真空蒸着装置は，HUS-4形，HUS-4GB形，HUS-3B形の日立真空蒸着装置であるが，他社製品の真空蒸着装置にも若干の部品を追加することによって使用することができる。

1．構造と操作法

図1はフリーズレプリカ装置の主要部品の外観図である。ナイフ台（**図2**）と試料台（**図3**）は斜面を合せると一辺が約6cmの立方体となる。この斜面にナイフ（片刃の安全カミソリ替刃を使用）と試料を取付け，試料台斜面上をナイフ台を滑降させて試料を切断する。

図のナイフ台の斜面中央に見える穴は他の2面より貫通している蒸着用の穴である。試料台の斜面の中央に見える小さい台形の部分が取外し可能な試料ホルダで，中央に直径1.6mmの試料取付け用の穴がある。この試料ホルダの取付けられる部分は，**図1**の断面図に示すように取外し可能な構造になっている。**図4**にこの試料支持部の部品を示す。



HUS-4形　日立真空蒸着装置とHFZ-1形　日立フリーズレプリカ装置

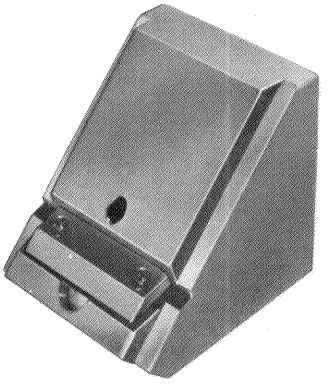


図2　ナイフ台

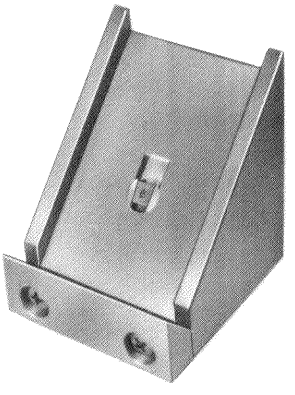


図3　試料台

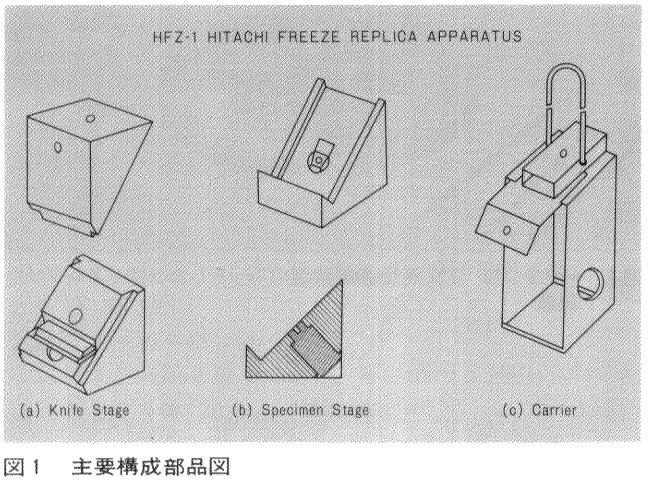
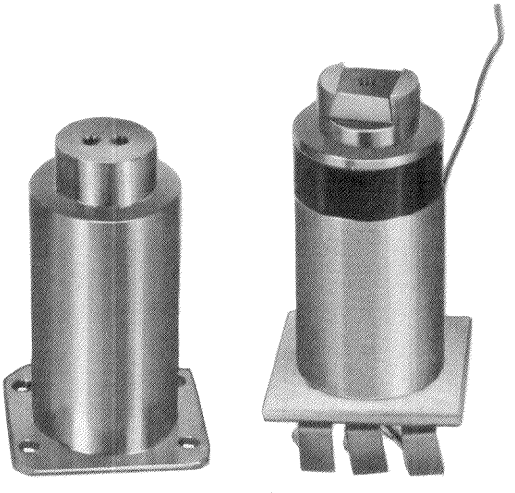


図1　主要構成部品図



(a) フリーズフラクチャ用　(b) フリーズエッチング用

図4　試料支持部の部品

＊　日立製作所 那珂工場 主任技師，工博
＊＊日立製作所 那珂工場

aはフリーズフラクチャ用で，試料ホルダが取外し不可能な代りに2個の試料を同時にセットすることができる。bはフリーズエッチング用で，内部に小さいヒーターとサーモカップルが取付けてある。試料ホルダを取外しできるようにした理由は，氷の結晶が生長し易い試料の場合，液化フレオンに投入して予備凍結を行うためである。

ナイフ台と試料台は試料をセットした後，キャリヤ（図5）に乗せて液体窒素で冷却し，真空蒸着装置に設置される。キャリヤは単なる運搬だけでなく，蒸着時には蒸発源からの輻射熱を防止するスリットの役目をする。

次に図6によって操作手順を説明する（試料の前処理については前号の解説を参照されたい）。グリセリン－生塩水中に浸漬してあった試料を1mm角，長さ3～4mmに裁断し試料ホルダの穴にそう入する。この場合，試料ホルダの面より1.5～2mm出るようにセットする。図6（a）のように，支え台を介して試料台にナイフ台を乗せる。このままキャリヤに乗せ，魔法ビンに用意した液体窒素の中に沈める。5分ないし10分後にはメタルブロック全体が液体窒素の温度になるから，キャリヤを液面まで持上げ，図6（b）のようにナイフ台を支え台から外して試料をおおう。蒸着装置にはあらかじめシャドー用の金属（通常白金カーボン）とレプリカ膜用カーボンを蒸着位置に取付けておき，これに冷却されたメタルブロックをキャリヤごと乗せる。支え台の金具を，外し用フックに引っかけ，ベルジャをかぶせて真空排気をする。図7は蒸着装置にセットされたところを示す写真である。

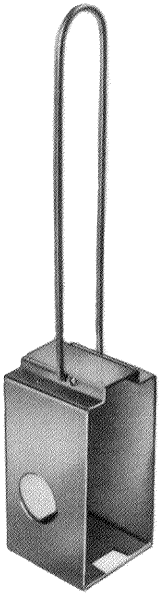


図5　キャリヤ

真空が10^{-6} Torrの範囲に入ったら，図6（c）のように真空外より操作して支え台を抜き取り，ナイフ台をすべり落す。このすべり落ちる動作によって試料が切断され，断面は蒸着孔の中に露出されるわけである。

フラクチャレプリカの場合は，切断後直ちに蒸着する。エッチングレプリカの場合は，切断してからヒーターに電流を流して試料の温度を－100℃近くまで上昇させ，1分ないし3分間保持した後電流を止め，試料の温度が－130℃以下になってから蒸着する。

蒸着が終ったら，直ちに真空を破り，メタルブロックを取出して試料を鋭利なナイフで蒸着膜を破らないように組織ごと表面を削りとり，剥離液に投入する。剥離液としては家庭用の漂白剤（ブリーチ）を生塩水で薄めて用いるとよい。剥離液の濃度は20%程度からスタートし，3ないし4段階に濃度を上げ，最後は原液につける。はがれたレプリカ膜はグリッドメッシュなどですくい上げて蒸留水に移し2回ないし3回洗浄する。最後に検鏡用メッシュに乗せて検鏡する。

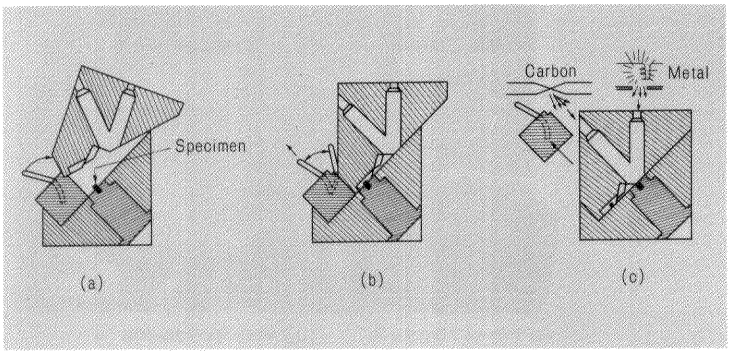


図6　試料作成手順

2．HFZ-1形 日立フリーズレプリカ装置の特長

(1) この装置はメタルブロックの熱容量を利用するもので試料の取付け，冷却凍結などの操作も大気中で行うので失敗が少ない。また，試料が寒剤としての液体窒素（または液体フレオン）に直接触れるので，冷却が急速に行われ，氷の結晶成長が少ない。

(2) 試料はメタルブロックの中心に位置することになるから，あたかもコールドトラップで囲まれたような形になり，霜や有機ガスの付着を防止する効果があり，切断面のコンタミネーションがほとんどない。

(3) メタルブロックの熱容量が大きいので，長時間低温度に保つことができ，この間液体窒素の補充や温度管理が全く不要である。

(4) フリーズエッチングの場合のヒーターは，試料ホルダ部だけを暖ためる小容量のものでよく，温度の上昇・下降を迅速に行うことができるので精度のよいエッチングレプリカが得られる。

このように，HFZ-1形日立フリーズレプリカ装置は，簡単な装置にもかかわらずきわめて解像度のよいレプリカ観察ができる。応用例については前号に西占教授による見事な写真が多数掲載されているのでご参照いただきたい。

終りに本装置の試作に当って御指導いただき，ならびに応用実験をご担当くださった西占教授および上平氏に厚くお礼申しあげる。

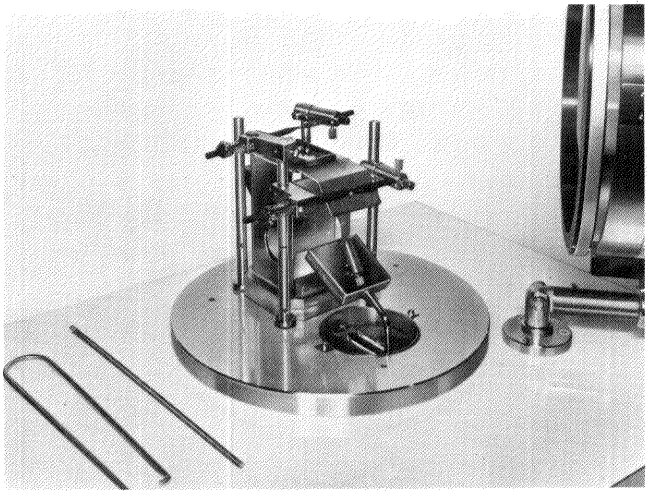


図7　HUS-4形 日立真空蒸着装置にセットしたフリーズレプリカ装置

U.D.C. 543.544.4:547.622′113.064

ゴーレイカラムを使用したガスクロマトグラフによるPCBの分析（第1報）

永井久晃*

1. 緒　言

現在，新たな環境汚染物質として騒がれているPCBの分析には，ECD(Electron Capture Detector)を装着したガスクロマトグラフが一般に用いられている。しかし，現在，報文などで発表されているガスクロマトグラフによるPCBの分析法には次の難点がある。

現在のPCB分析法の難点

(1) カラムにパックトカラムを使用しているため，理論的には210種といわれる分子，異性体の分離が充分でない。(ピーク数約20)。そのため，共存する農薬，殺虫剤などの物質に妨害されて，定量が不正確になるか，あるいは困難になる場合がある。さらに，ひどい場合には，定性すら困難になる場合がある。

(2) 妨害物質を除くため，ケン化，カラムクロマト，薄層クロマトなどの前処理を必要とする。しかも，それによっても妨害物質を完全に除くことはできない。

そこで，ゴーレイカラムの高分離能に着目し，これとECDを組合せることにより，面倒な前処理なしに，簡単で，しかも正確にPCBを分析しようと試みた。今回は紙と排水中(ヘドロも含む)のPCBについて検討した結果をパックトカラムの結果と比較して報告する。

2. 実験方法

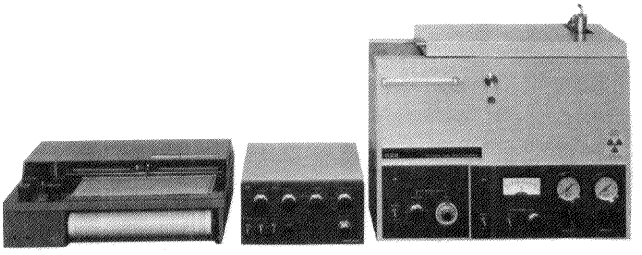
2.1 ガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフ	日立023形
検出器	ECD(Electron Capture Detector) ^{63}Ni 印加電圧　10V
分離カラム	ゴーレイカラム OV-17　0.5φ×45m または Dexil 300　0.5φ×45m パックトカラム 2% OV-17/Ch-W DMCS 3φ×1m　60～80mesh
カラム恒温槽	200℃
注入口温度	240℃
キャリヤガス	N_2　ゴーレイカラム　5ml/min パックトカラム　30ml/min
Diluent ガス	N_2　20ml/min
スプリット比	1/10
チャートスピード	5mm/min（ゴーレイカラム） 10mm/min（パックトカラム）

2.2 抽出法

2.2.1 ノーカーボン紙

試料5g～10gを細かく切り，n-ヘキサン100mlにつけてよく振とうする(30分)。無水硫酸ナトリウムで脱水後，n-ヘキサンを蒸発させて最終的に0.2～0.5mlに濃縮する。したがって最終的には，10～50倍に濃縮したことになる。



ECDを装着した023形日立ガスクロマトグラフ

2.2.2 排水

試料100～500mlをn-ヘキサン20～100mlとよく振とうする（30分）。無水硫酸ナトリウムで脱水したのち，n-ヘキサンを蒸発させて0.2～0.5mlに濃縮する。したがって最終的には，試料を200～2,500倍に濃縮したことになる。

2.3 標準試料

KC-300，-400，-500，-1000，10μlを100ml n-ヘキサンに溶かしたものを100ppm標準試料とした。

2.4 定量法

今回の目的は正確な定量値を求めることではなく，正確な定量ができるか否かを確かめることにあるので，検量線は求めず，標準試料と試料の対応するピークのうち，正常と思われるピークをできるだけ多く選び，ピーク高さの和の比をもってした。ノーカーボン紙の場合は，使用されているPCBはKC-300に限られているが，排水の場合は種々のPCBが混入していることが予想されるので，本来なら種々のPCBの適当な配合比の標準試料を作り，それをもとに定量を行うべきであるが，今日は，便宜上，定量は何れもKC-300をもとに行った。

3. 結果および考察

3.1 標準試料の分析

KC-300	OV-17		(図1)
KC-400	〃		(図2)
KC-500	〃		(図3)
KC-1000	〃		(図4)
KC-300	〃	Dexil 300	(図5)

OV-17，SE-30，Dexil 300のゴーレイカラムについて検討した結果，OV-17が最もよい分離を示した。Dexil300は市販されている液相中，最高使用温度が最も高く，ゴーレイカラムの寿命上最も好ましい。

3.2 紙の中のPCB

3.2.1 ノーカーボン紙の分析（その1）

試料	カラム	結果	図番
ノーカーボン紙1	OV-17	330ppm	図6(1)
〃　2	〃	360ppm	図6(2)
KC-300	〃	100ppm	図6(3)

図6(1)および(2)を図6(3)と比較すると，全く同じ傾向を示すクロマトであることがわかる。すなわち，試料

*日立製作所 那珂工場

1，2にはKC-300が約330ppm，360ppm含まれていることがわかる。

3.2.2.ノーカーボン紙の分析（その2）

試料	カラム	結果	図番
ノーカーボン紙3	OV-17	0.2ppm	図7（1）
〃 4	〃	530ppm	図8（1）
〃 5	〃	0.4ppm	図9（1）
〃 6	〃	0.2ppm	図10（1）
KC-300 標準試料	〃	100ppm	図11

濃度の高いサンプル試料4以外の0.2～0.4ppm程度のＰＣＢの含まれている紙でも，共存する妨害成分があっても，正確に定性，定量できることがわかる。比較のために，同じ試料をパックトカラムでとったデータを示す。

試料	カラム	結果	図番
ノーカーボン紙3	2％OV-17	定性，定量困難	図7(2)
〃 4	〃	定性，定量可能	図8(2)
〃 5	〃	〃 困難	図9(2)
〃 6	〃	〃	図10(2)
KC-300 標準試料	〃	100ppm	図12
KC-400 〃	〃	〃	図13
KC-500 〃	〃	〃	図14
KC-1000 〃	〃	〃	図15

パックトカラムのデータを見ると，濃度の高い図8(2)以外は，定量はもち論定性も困難である。

3.2.3 ノーカーボン紙の分析（その3）

試料	カラム	結果	図番
ノーカーボン紙7	Dexil 300	0.2ppm	図16(1)
KC-300 標準試料	〃	100ppm	図16(2)
ノーカーボン紙8	〃	0.3ppm	図17(1)
KC-300 〃	〃	100ppm	図17(2)

これはDexil 300のカラムで分析したデーターで，OV-17のカラムと同じように妨害成分があっても，0.2ppm程度のＰＣＢを正確に定性，定量できることがわかる。同じ試料をパックトカラムでとったデータを示す。

試料	図番
ノーカーボン紙7	図16(3)
〃 8	図17(3)

パックトカラムでは，定性，定量が困難なことがわかる。

3.3 排水中のＰＣＢ

3.3.1 排水とヘドロの分析（その1）

試料	カラム	結果	図番
上部排水	OV-17	検出せず	図18(1)
総排水(上層水)	〃	〃	図19(1)
総排水(下層水)	〃	0.023ppm	図20(1)
（ヘドロ）	〃	5.6ppm	図21(1)

上部排水，総排水の上層水からはＰＣＢは検出されなかったが，総排水の下層水（底のすぐ上）からは妨害成分にもかかわらず0.023ppmのＰＣＢが検出された。また，ヘドロからは5.8ppmのＰＣＢが検出された。同じ試料をパックトカラムでとったデータを示す。

試料	カラム	結果	図番
上部排水	2％OV-17	定性，定量困難	図18(2)
総排水(上層水)	〃	〃	図19(2)
〃 （下層水）	〃	〃	図20(2)
〃 （ヘドロ）	〃	定性，定量可能	図21(2)

なお，図18(1)～図21(1)の定量は図11によって行った。

3.3.2 排水とヘドロの分析（その2）

試料	カラム	結果	図番
排水1	Dexil 300	0.001ppm	図22
ヘドロ1	〃	0.01 ppm	図23
〃 2	〃	0.01 ppm	図24
〃 3	〃	0.003ppm	図25
〃 4	〃	0.003ppm	図26
KC-300標準試料	〃	100 ppm	図27

定量はきわめてラフに行ったが，クロマトからわかるとおり定性，定量が行い易い。なお，図23～25の試料からは高沸点部に異常に高濃度の成分が溶出しているが，これはＰＣＢとは判定しなかった。

4．結　論

以上の結果および問題点をまとめると次のとおりである。

(1) ゴーレイカラムを使用することにより，単純な抽出操作だけで，共存成分の妨害があっても，排水中のＰＣＢを正確に定性，定量できる。

同じ試料をパックトカラムで分析すると，定性，定量が困難である。

(2) 検出限界はほぼ次のとおりである。

排水　試料　500mlのとき　0.001ppm以下
紙　　〃　　10g のとき　0.02 ppm以下

(3) カラムとしては，OV-17 Dexil 300が適しているが，寿命上Dexil 300がよいようである。

注 連続使用する場合，次第に保持時間が短くなってくるので，保持時間が一定になるようにカラム温度を下げていけばよい。

以上のとおり，ゴーレイカラムがＰＣＢの分析に大きな偉力を発揮することがわかった。次報では食品，動物，トランスオイルなどの中のＰＣＢの分析結果について報告する。

図1　ゴーレイカラムによる標準試料の分析（KC-300 OV-17カラム）

図2　ゴーレイカラムによる標準試料の分析（KC-400 OV-17カラム）

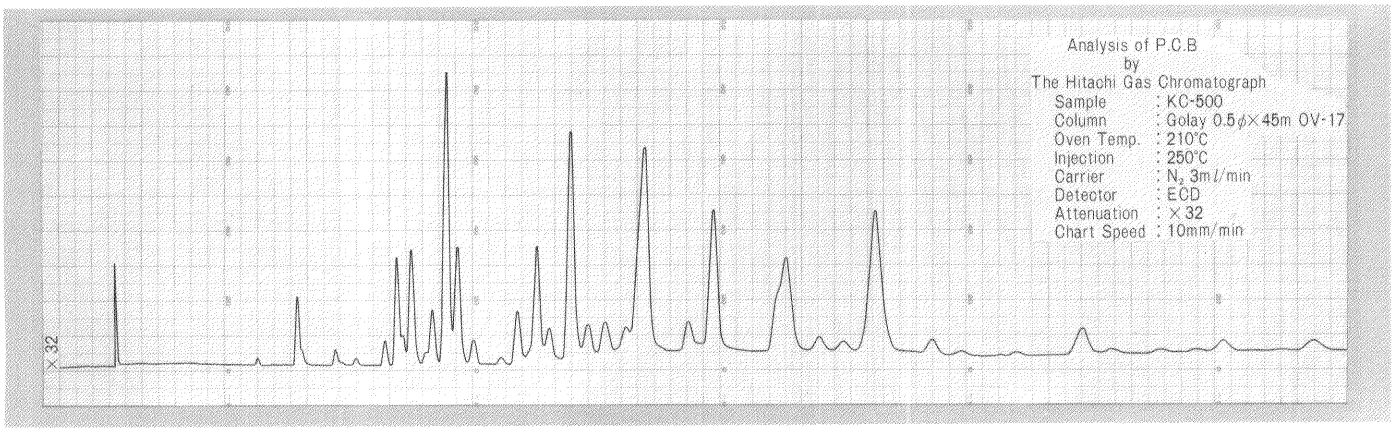


図3　ゴーレイカラムによる標準試料の分析（KC-500 OV-17カラム）

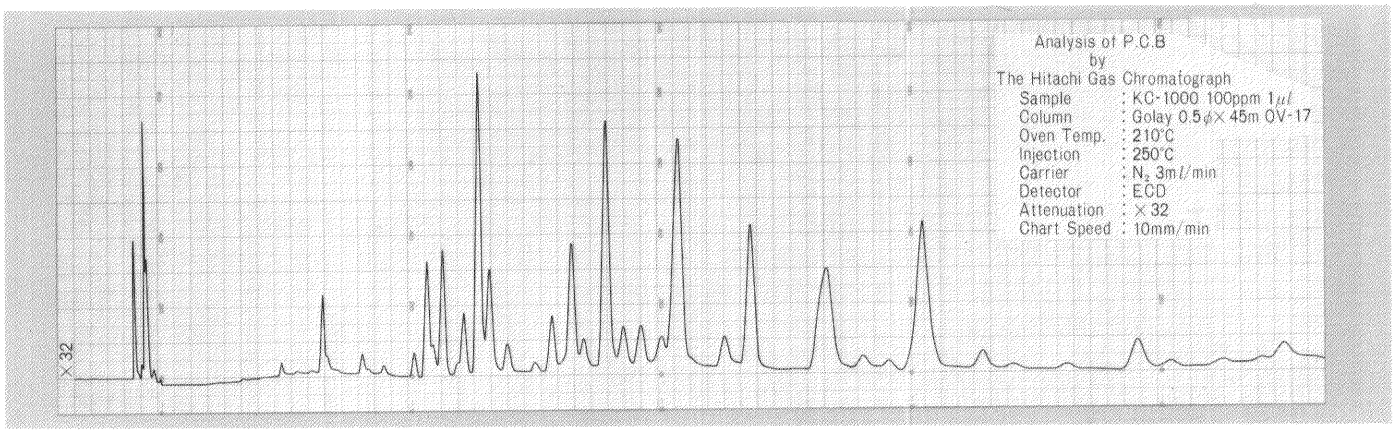


図4　ゴーレイカラムによる標準試料の分析（KC-1000 OV-17カラム）

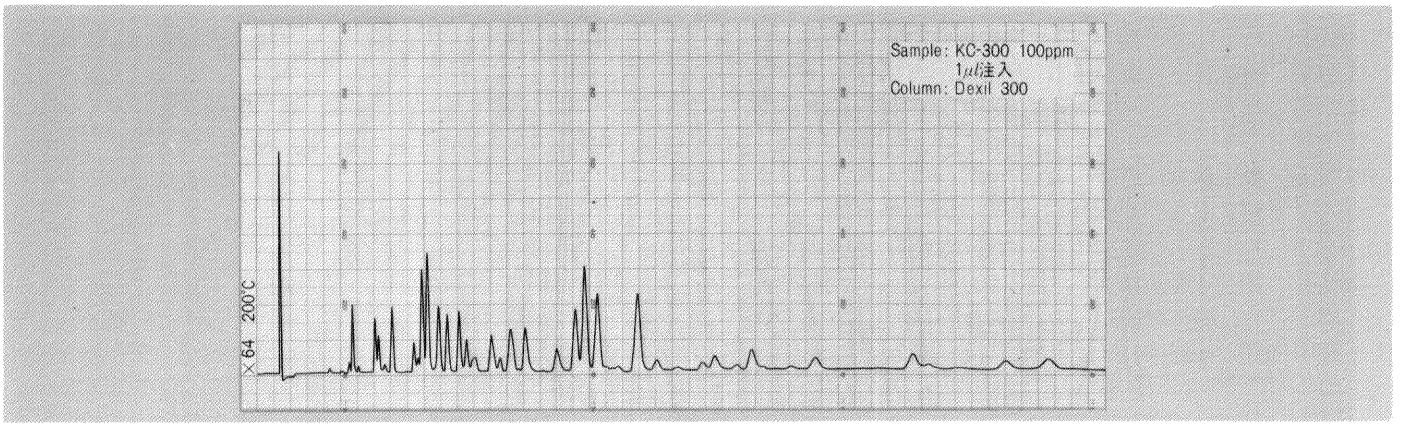


図5　ゴーレイカラムによる標準試料の分析（KC-300　Dexil 300カラム）

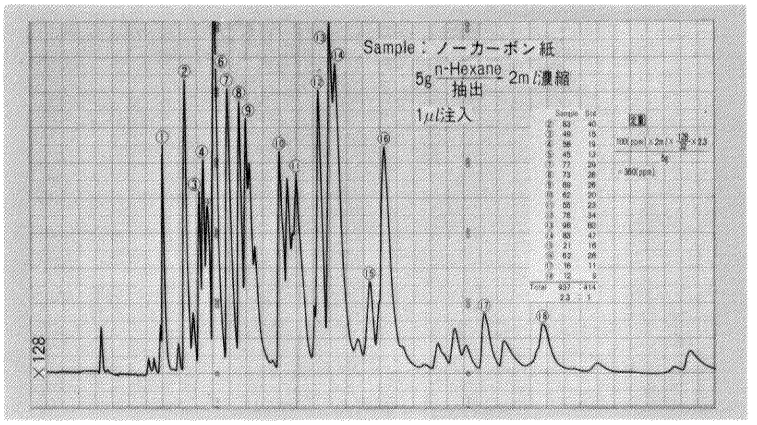


図6(1)　ノーカーボン紙1の分析（OV-17カラム）

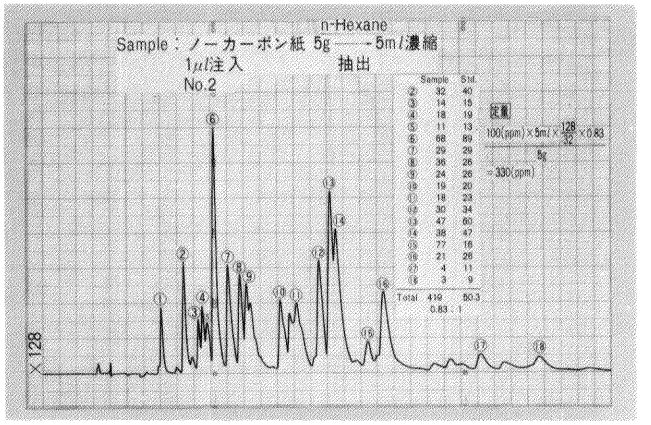


図6(2)　ノーカーボン紙2の分析（OV-17カラム）

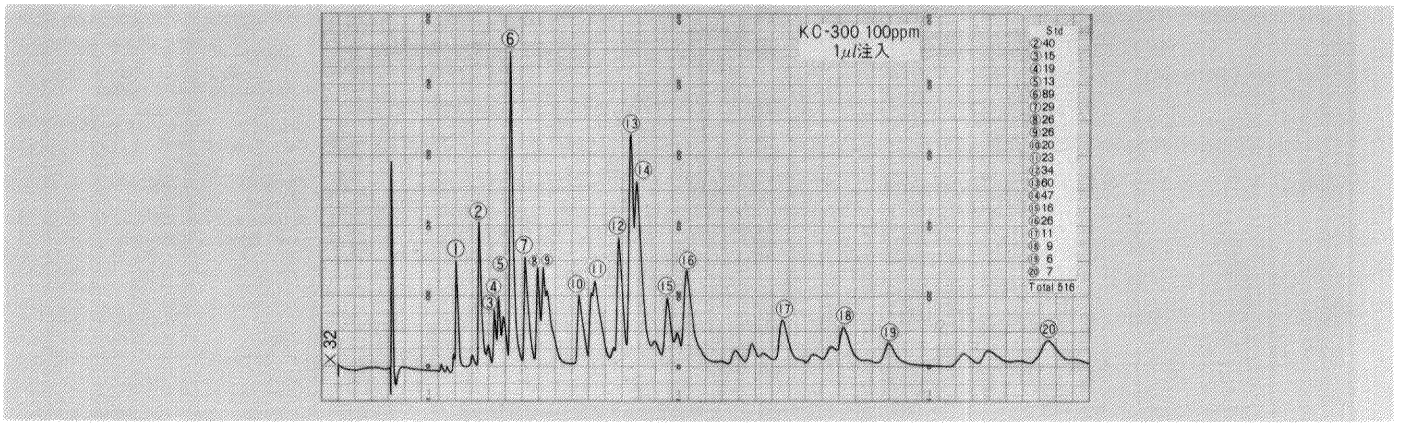


図6(3)　KC-300標準試料の分析（OV-17カラム）

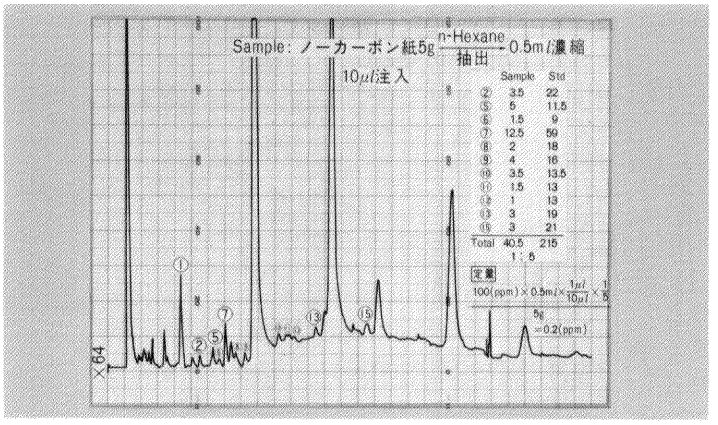


図7(1)　ノーカーボン紙3の分析（ゴーレイカラム OV-17カラム）

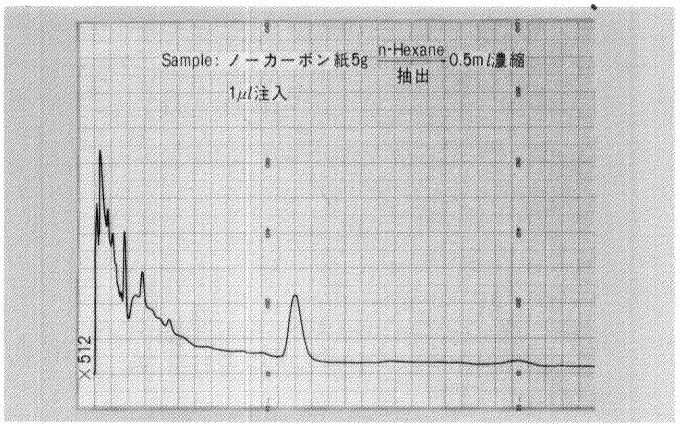


図7(2)　ノーカーボン紙3の分析（パックトカラム 20%OV-17）

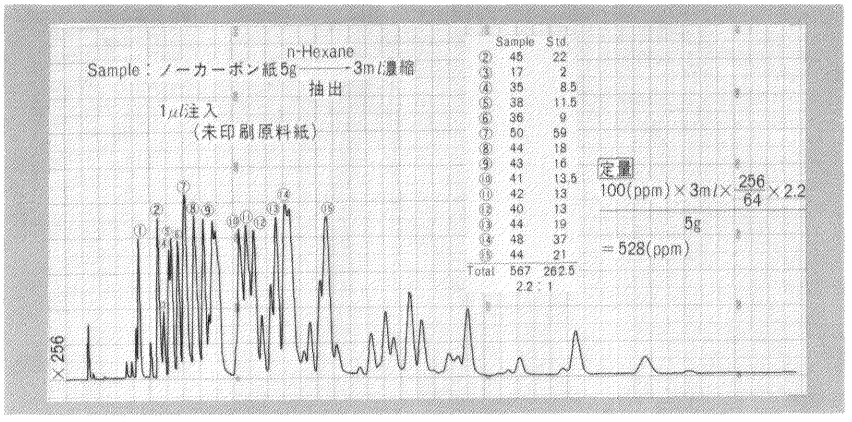


図8(1)　ノーカーボン紙4の分析（ゴーレイカラムOV-17カラム）

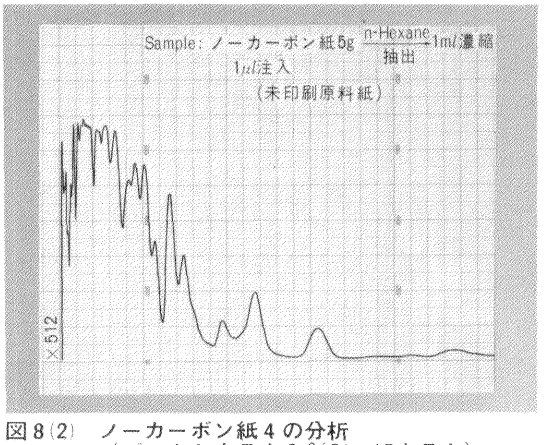


図8(2)　ノーカーボン紙4の分析
（パックトカラム2％OV-17カラム）

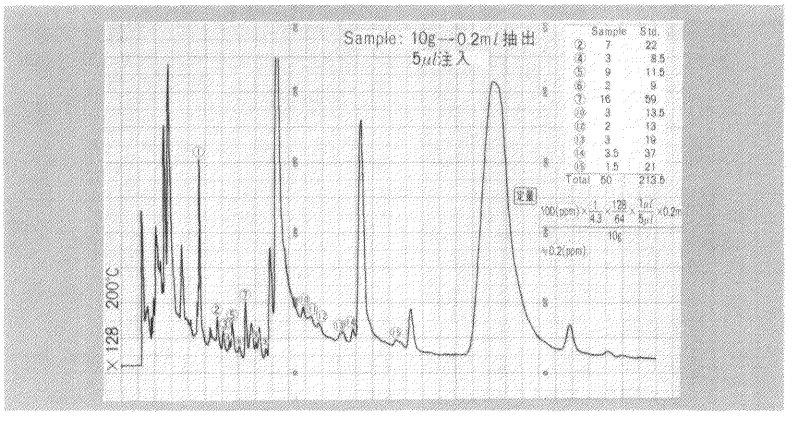


図9(1)　ノーカーボン紙5の分析（ゴーレイカラムOV-17カラム）

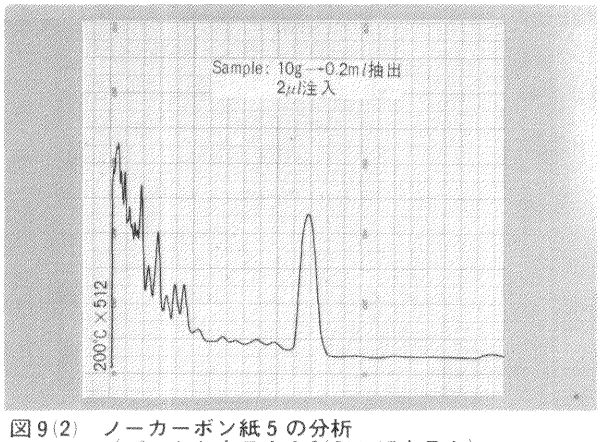


図9(2)　ノーカーボン紙5の分析
（パックトカラム2％OV-17カラム）

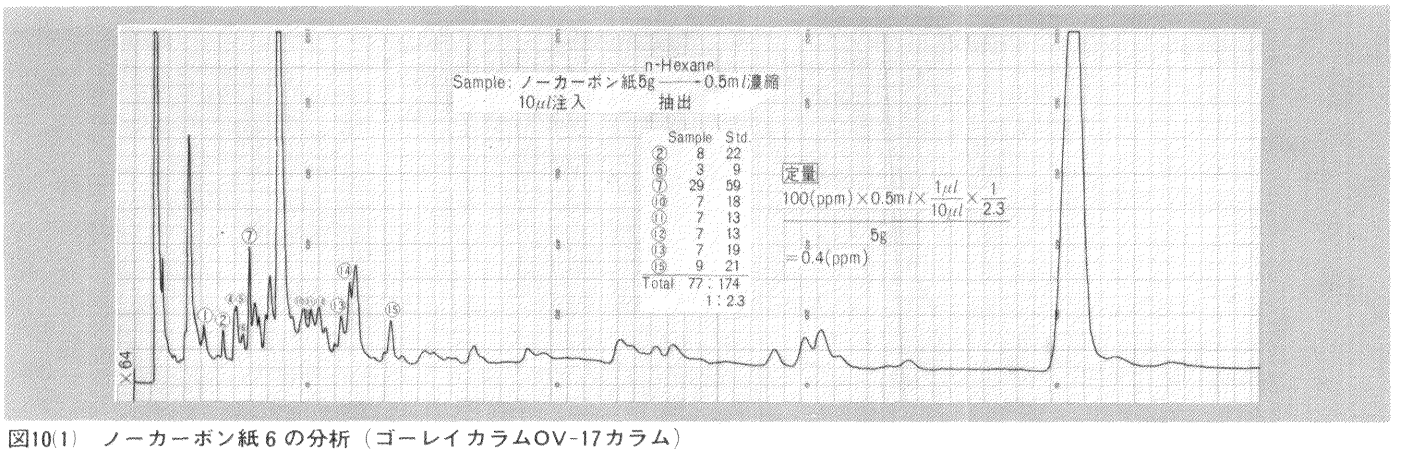


図10(1)　ノーカーボン紙6の分析（ゴーレイカラムOV-17カラム）

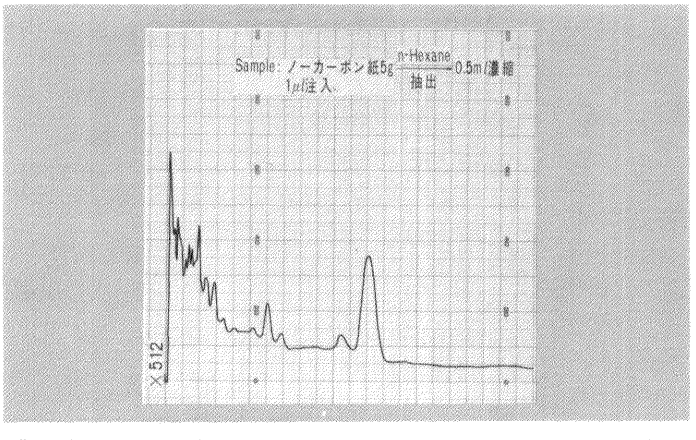


図10(2)　ノーカーボン紙6の分析（パックトカラム2％OV-17カラム）

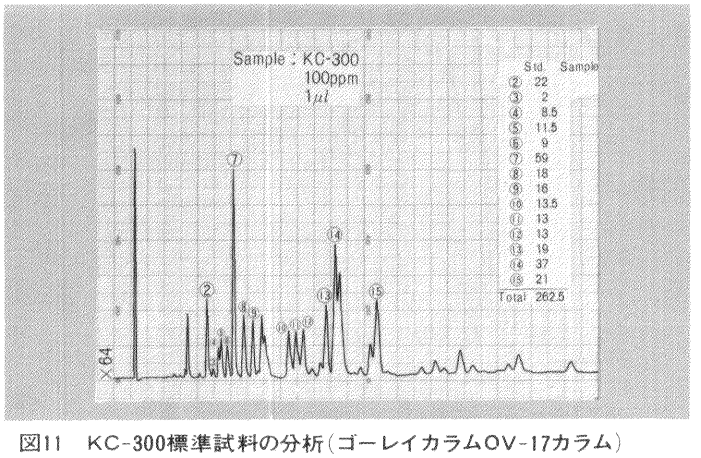


図11　KC-300標準試料の分析（ゴーレイカラムOV-17カラム）

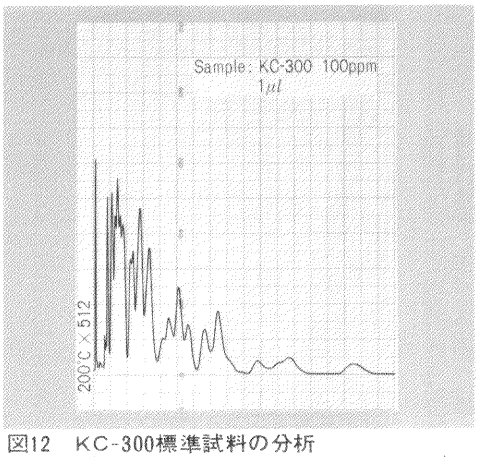


図12 KC-300標準試料の分析
（パックトカラム2％OV-17カラム）

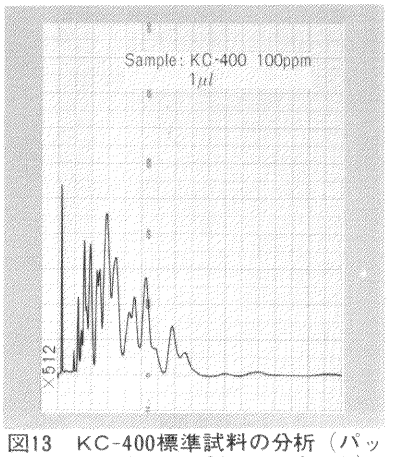


図13 KC-400標準試料の分析（パックトカラム2％OV-17カラム）

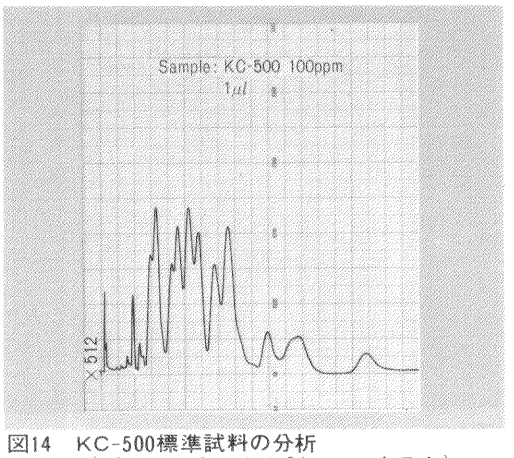


図14 KC-500標準試料の分析
（パックトカラム2％OV-17カラム）

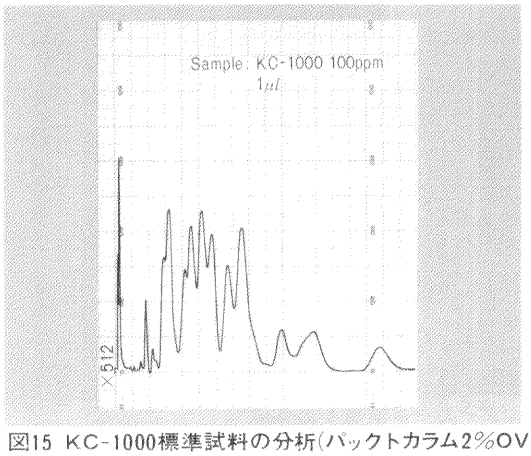


図15 KC-1000標準試料の分析(パックトカラム2％OV-17カラム)

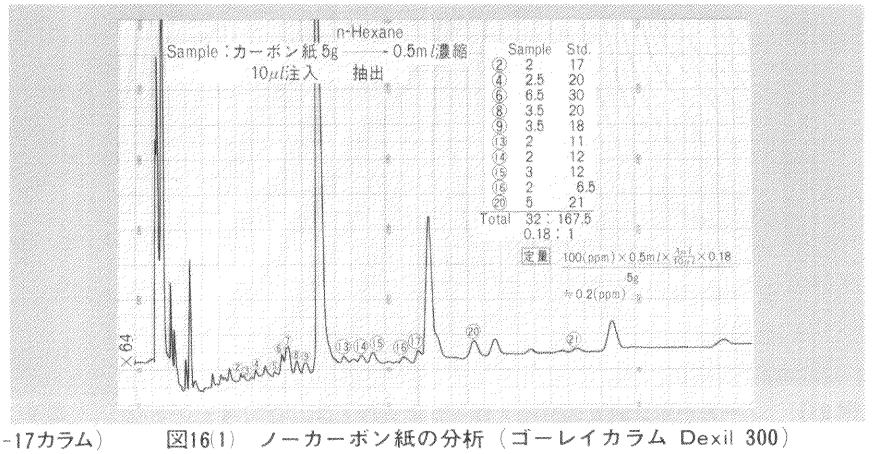


図16(1) ノーカーボン紙の分析（ゴーレイカラム Dexil 300）

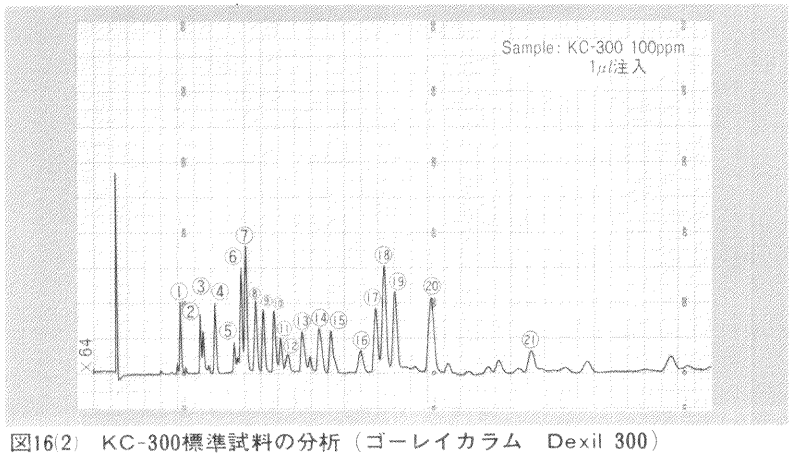


図16(2) KC-300標準試料の分析（ゴーレイカラム Dexil 300）

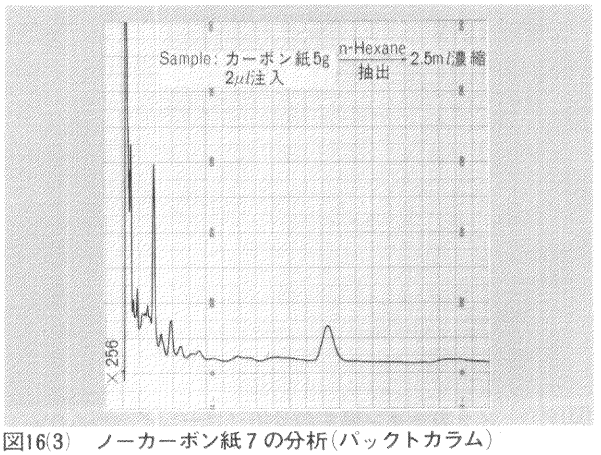


図16(3) ノーカーボン紙7の分析(パックトカラム)

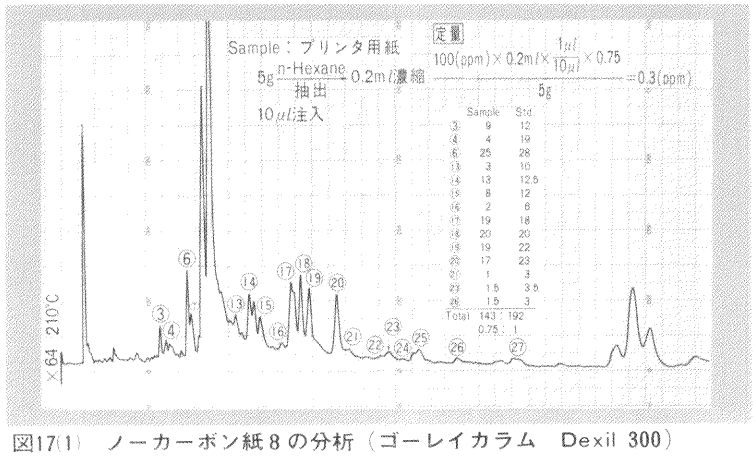


図17(1) ノーカーボン紙8の分析（ゴーレイカラム Dexil 300）

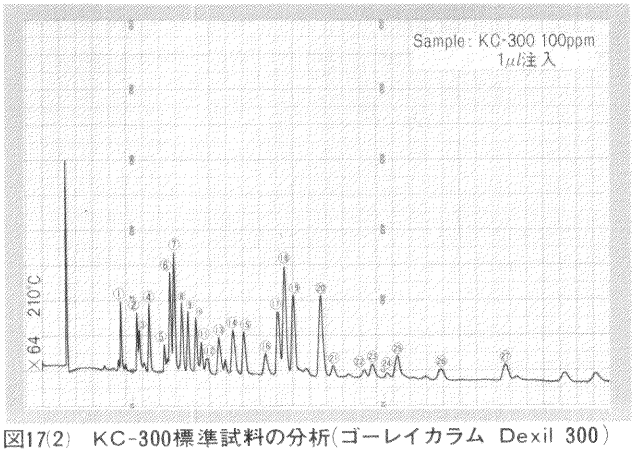


図17(2) KC-300標準試料の分析(ゴーレイカラム Dexil 300)

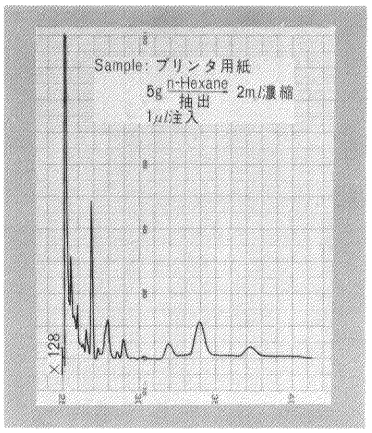


図17(3)　ノーカーボン紙8の分析（パックトカラム）

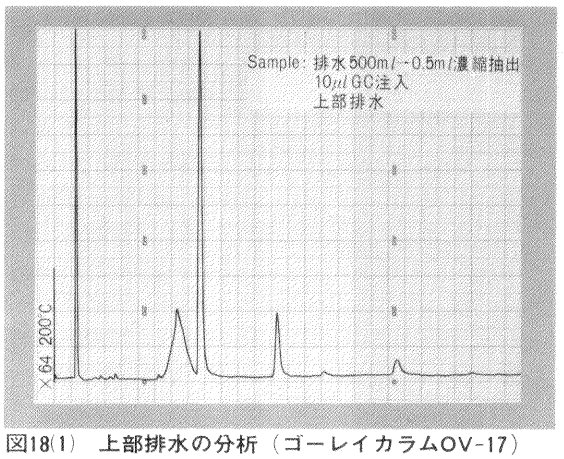


図18(1)　上部排水の分析（ゴーレイカラムOV-17）

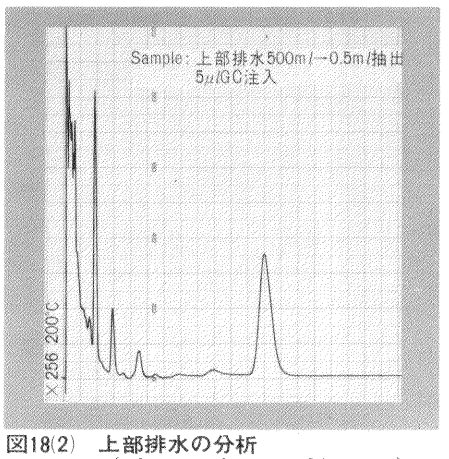


図18(2)　上部排水の分析（パックトカラム2％OV-17）

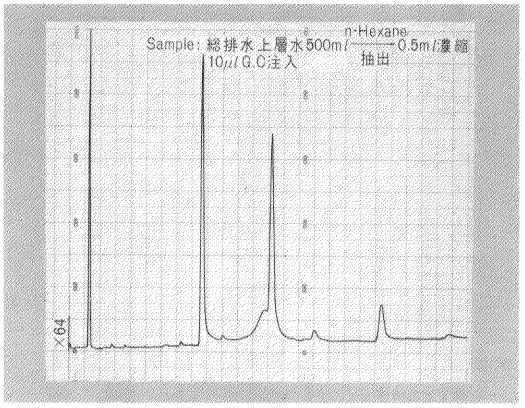


図19(1)　総排水（上層水）の分析（ゴーレイカラムOV-17）

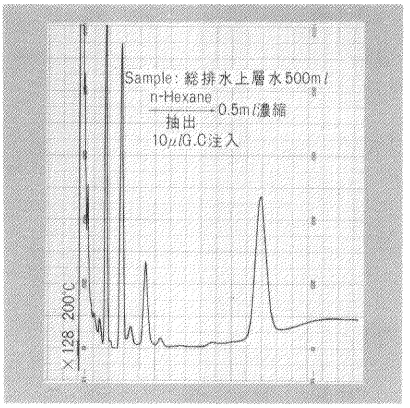


図19(2)　総排水（上層水）の分析（パックトカラム2％OV-17）

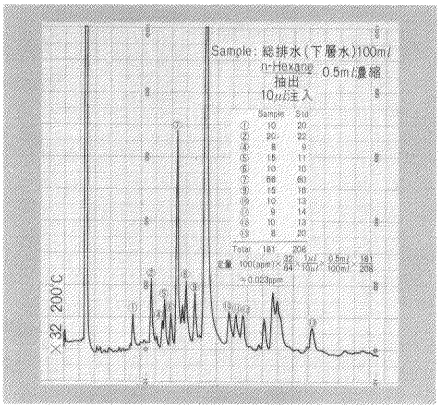


図20(1)　総排水（下層水）の分析（ゴーレイカラムOV-17）

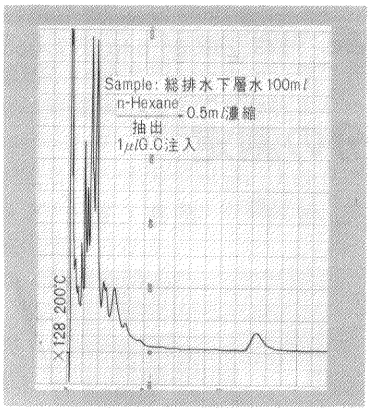


図20(2)　総排水（下層水）の分析（パックトカラム2％OV-17）

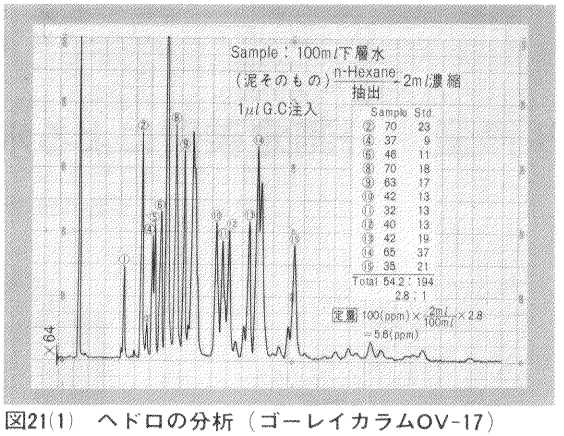


図21(1)　ヘドロの分析（ゴーレイカラムOV-17）

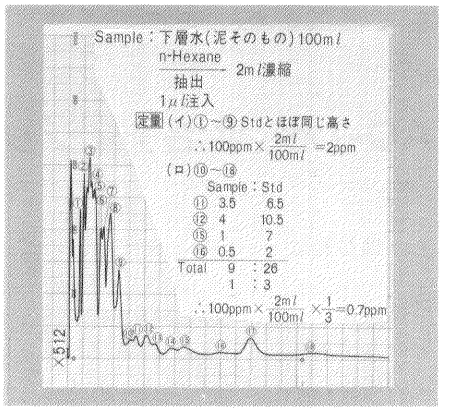


図21(2)　ヘドロの分析（パックドカラム2％OV-17）

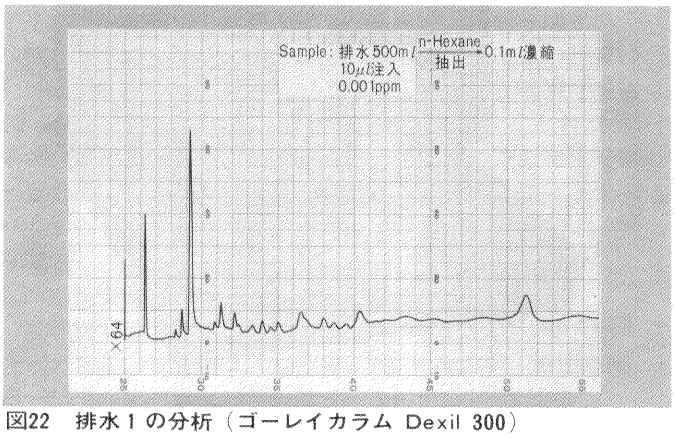


図22　排水1の分析（ゴーレイカラム Dexil 300）

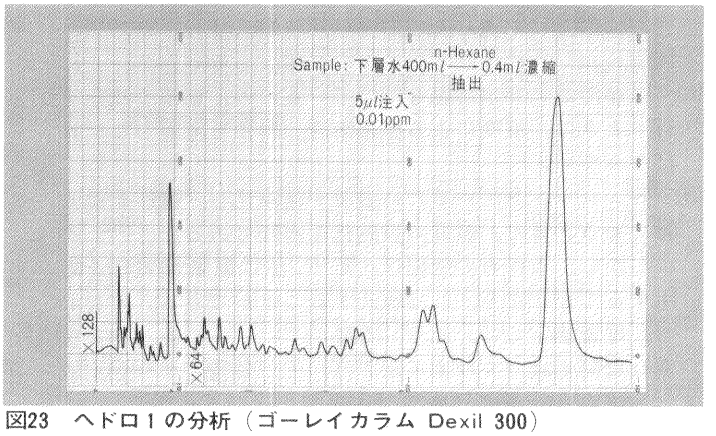


図23　ヘドロ1の分析（ゴーレイカラム Dexil 300）

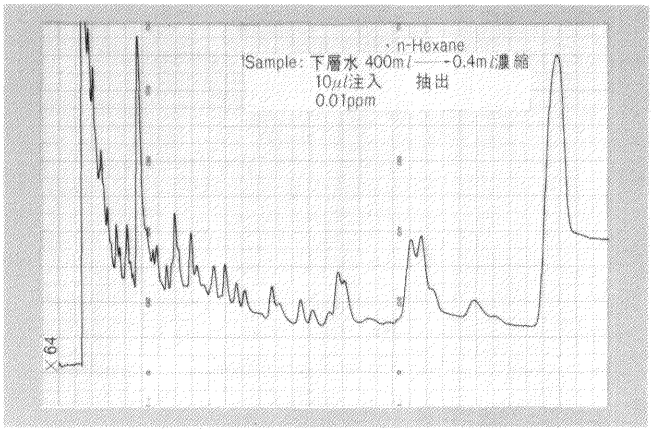


図24 ヘドロ2の分析(ゴーレイカラム Dexil 300)

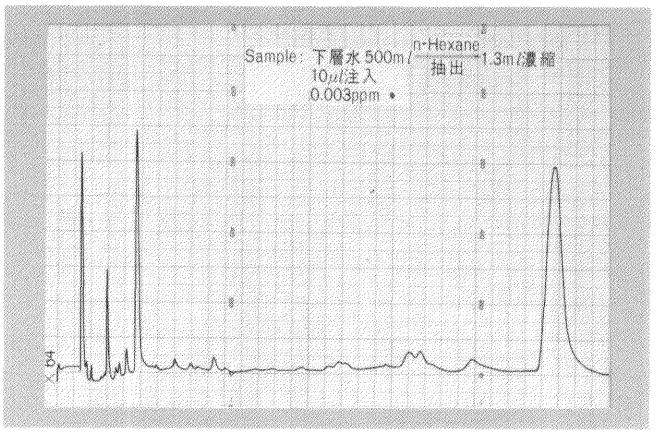


図25 ヘドロ3の分析(ゴーレイカラム Dexil 300)

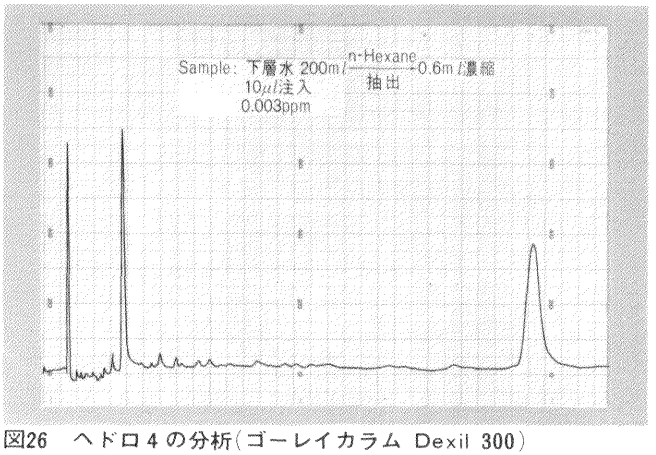


図26 ヘドロ4の分析(ゴーレイカラム Dexil 300)

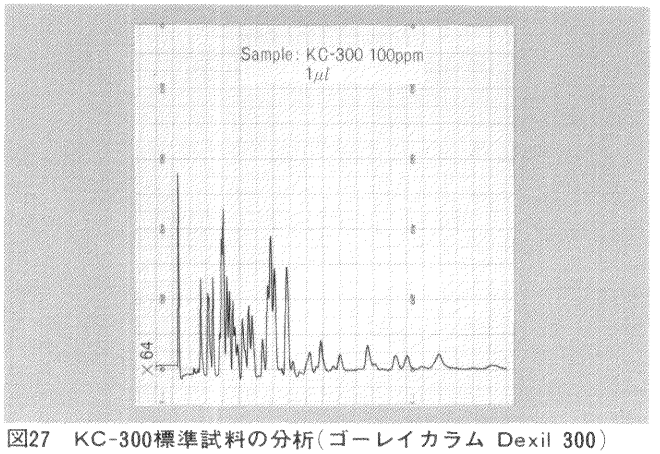


図27 KC-300標準試料の分析(ゴーレイカラム Dexil 300)

U.D.C. 543.258.08:546.212.063

AQ-1形 平沼ディジタル微量水分測定装置による水分の測定

三宅信午* 須藤毅**

1. はじめに

カールフィッシャ(K.F.)滴定法が，信頼性の高い水分定量法として，広い分野で利用されていることは周知のとおりである。しかし，標準試薬を用いる従来のK.F.滴定法には，次のような難点がある。

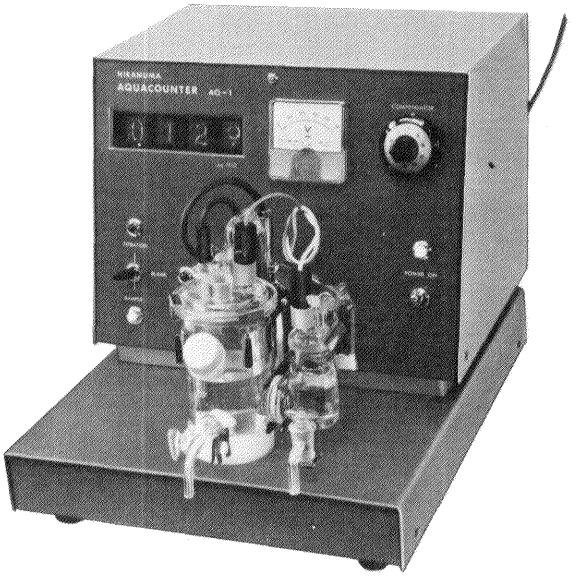
(1) 標準溶液は，ヨウ素(I_2)，二酸化イオウ(SO_2)を主成分とするメタノール，ピリジン溶液であるため，吸湿性，反応性に富み，その力価は経時的に変化するので，使用のたびに標定を繰返さなければならない。

(2) 標準溶液に非水溶媒を用いているため，正確な測定を行うときは，温度による標準溶液の膨張を考慮しなければならない。

(3) ビュレットを用いるため装置が複雑化し，操作がはん雑である。また，装置の自動化も困難である。

しかし，これらの問題は，K.F.法に電量滴定法を応用することにより，ほぼ解決することができる。すなわち，電量滴定では，K.F.試薬に代り，あらかじめ調整された発生液(ヨウ素イオン(I^-)と二酸化イオウを主成

* 平沼産業(株)技師長，工博
** 平沼産業(株)



AQ-1形 平沼ディジタル微量水分測定装置

分とするメタノール，ピリジン溶液）を使い，滴定の際，これを電気分解することにより，K.F.試薬に匹適する滴定試薬を作り出している。滴定に要した試薬の量は，電気分解に要した電気量から求められる。

この方法は，標準液を使用しないから，力価の標定はもちろん，滴定液の膨脹を考慮する必要もない。平沼微量水分測定装置（AQ-1）は，電量滴定法を応用し，K.F.法に準ずる水分測定装置で，より微量の水分を，迅速，かつ正確に測定し，しかも誰が用いても簡単に操作できることを目的としている。ここに装置の概要ならびに若干の測定例を述べる。

2. 測定原理

電量滴定によるK.F.水分定量法では，ヨウ素イオン（I^-）と，二酸化イオウを主成分とするメタノール，ピリジン混合溶液に試料を加え，これを密封された電解セル中で電気分解することにより，水分が滴定される。滴定試薬の主役となるヨウ素（I_2）は，発生液に含まれているヨウ素イオン（I^-）を白金電極で陽極酸化することにより生成される。

$$2I^- - 2e \rightarrow I_2 \cdots\cdots\cdots (1)$$

この反応は定量的に進行し，発生するヨウ素（I_2）は，ファラデーの法則に基き，電解電流（iアンペア）×電解時間（t秒）すなわち，電気量に比例する。一方，電解発生したヨウ素1Mは，水1Mと定量的に反応する。（1）式より，ヨウ素1Mは，2電子反応によって，ヨウ素イオンより生成されるから，水1M（18g）は96487×2クーロンで滴定されることになる。同じく水1mgは10.71クーロン，（107.1mA）×100（秒）〕に相当する。そこで，平沼アクアカウンタは，水1mgが100秒で滴定されるように，定電流値107.1mAを用いるように設計されている。このように電解は定電流のもとで行われるため，測定されるべき水分量は測定に要した時間のみに比例することになる。かくて，測定された水分の量は，1カウントが0.1秒で積算される4ケタのディジタル計数管に，水分の絶対量としてμg単位で表示される。

3. 装置の構成

装置は，電解セルと測定のための電気回路とよりなる。図1にそのブロック線図を示した。

3.1 電解セルの構造

図2に電解セルの構造を示す。

電解セルは，イオン交換膜で隔てられた滴定室と対極室より成る。各室は，シリカゲルを用いた乾燥管を通して，外気水分と隔離された構造となっている。滴定室の容量は約150mlの容器で，指示電極（双白金電極）と電解発生極（1mmの白金線を，1mm間隔でうず巻状に巻いたもの）が配置される。対極室には電解発生極と同じものが，発生対極として配置される。材質はすべて硬質ガラスを用い，テーパすり合せ部を除き，すべて鏡面すり合せ（グリースレス）を採用した。

3.2 定電流電源

電解用電源で，電流は，10.71mA，107.1mAが切り換え設定できる。安定度は，電源電圧100V±10V，周囲温度15～35℃，出力電圧40V以内で，±0.5%以下である。

3.3 コンペンセイタ

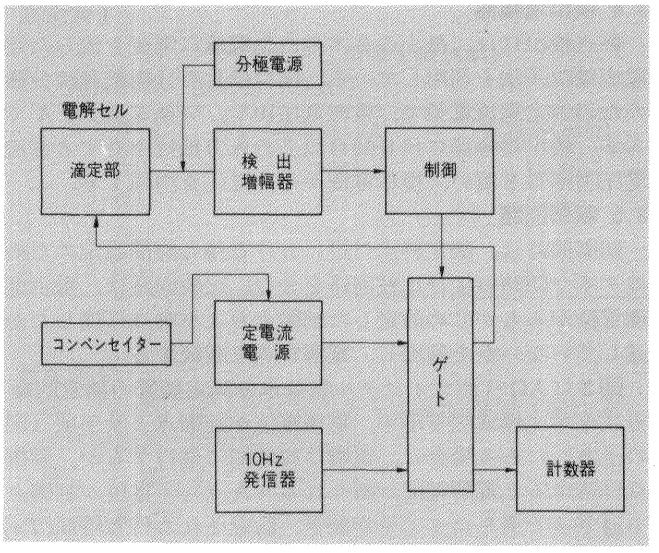


図1 装置のブロック線図

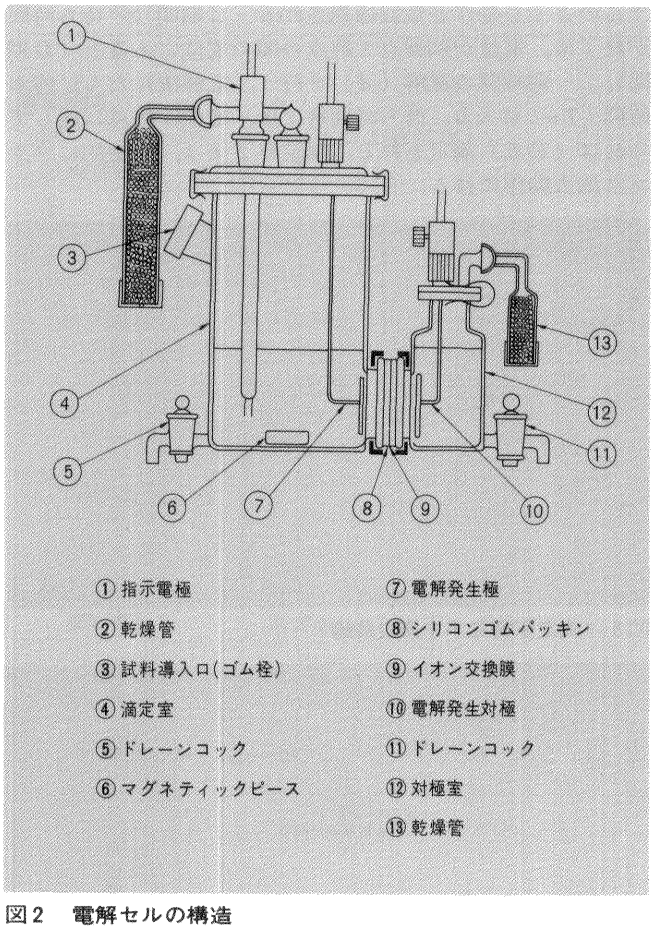


図2 電解セルの構造

試料を重量で採取秤量しなければならないとき，単位の量の試料を正確に採取することはきわめて困難な仕事である。粘調な試料の場合は特にそうである。

コンペンセイタは，試料採取量の±15%の範囲内で，秤量のばらつきを自動補正する回路である。たとえば，試料を0.85g～1.15gの範囲で精秤し，コンペンセイタダイヤルにこの秤取量を設定後測定すれば，測定値は，試料1.000gに対する測定値として表示される。

3.4 検出増幅器

終点検出には，微小の2本の白金電極に電流を流した定電流電位差法を利用している。図に示した分極電源は分極のための定電流電源で，電源電圧10V，分極電流2μAである。検出増幅器には8MΩ以上の入力抵抗を有する直流電圧増幅器を用い，指示電極からの電圧を増幅する。

3.5 制御回路

制御回路は，滴定終点付近における待ち時間設定のためのタイマ回路および比較回路を含む。比較回路は，指示電極電位があらかじめ設定した制御点および終点に達したか，達していないかを判別し，電解電流を断続する

図3にAQ-1形ディジタル微量水分測定装置の滴定制御方式を示す模式図を示す。電極電位が制御点より手前（図の上方）にある場合は，電解は連続的に進行するが，制御点に達すると電解電流が断たれる（A点）。電位が制御点を過ぎると直ちにタイマが働き，設定された待ち時間(Tw)を数え始める。設定された待ち時間が終らないうちに電位が制御点より戻ると再び電解が始まる（B点）。終点以前でこのような動作が数回繰返される（C期間）。待ち時間が終了後，電位が制御点と終点の間の電位にあると（D期間），一定時間の電解（d）を行う。電解後ただちに待ち時間（Tw）に入る。待ち時間終了後，電位が終点に達していれば（E点）滴定を終る。滴定終了後は，自動的にブランク消去動作に移る。

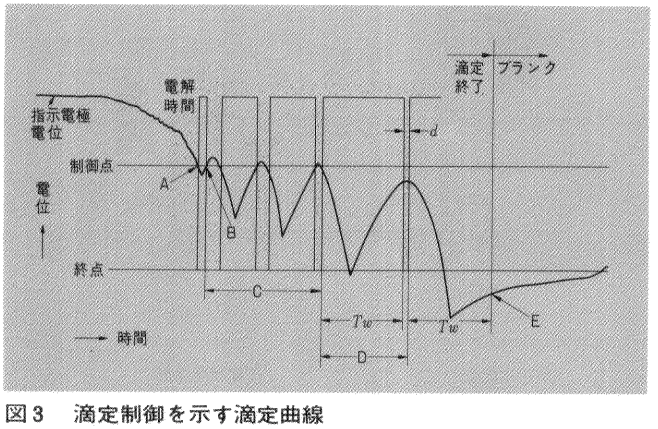


図3　滴定制御を示す滴定曲線

3.6 計時ならびに表示回路

50（60）Hzの電源周波数を分周して得られる10Hzのパルス発生回路とこのパルスを計数表示する四ケタのディジタル表示管よりなる。パルスの発生は，制御回路により，電解電流の断続と同期して行われる。表示管は，1カウントが0.1秒の時間で積算され，1カウントが0.1μg(10.71mA) H_2Oおよび1μg H_2O（107.1mA）の単位で表示される。

4. 試　薬

4.1 発生液

発生液の組成は，ヨウ素イオン（I^-）と二酸化イオウを主成分とするピリジン溶液である。発生液は，使用するときにメタノール，エチレングリコール，メチルセロソルブなどアルコール性OH基を有する溶媒と適宜に混合して使用する。発生液は，ピリジンを溶媒とする単独溶液であるから，試料がアルデヒドなどのように，溶媒メタノールと反応して滴定を妨害するような場合は，メチルセロソルブなどを用いることによって滴定できるなど，その応用範囲が広い。発生液アンプル1本の水分測定能力は，水分に換算し約1gの水を測定する能力を備えているから，試料による電解液の増加がないかぎり，繰返て長期にわたり使用することができる。また，従来のK.F.試薬に比べ反応速度が速く，かつ終点が見やすい。

図4は，従来のK.F.試薬を用いた電量滴定曲線と本試薬による電量滴定曲線を，RAT-1形と電量滴定アタッチメントF-1を組合せて記録したものである。K.F.滴定では，滴定試薬であるヨウ素に対しては指示電極は鋭敏に応答するが，試料である水に対しては前者に比べ応答が悪い。また，終点付近では，試料自体の濃度がきわめて小さく，反応速度も遅くなるため電位の往復が激しい。これに対し，本試薬は1回使用分を1アンプルに封じてあるから，使いやすく保管も容易である。

4.2 対極液

対極液は電解するために十分な電導度を有し，対極で発生する還元物が滴定に妨害しないような組成のものである。組成は，メタノールを溶媒とし，電解電流を流すのに十分な濃度で電解質を溶かしたものである。対極液は，発生液と同様に1回使用分を1アンプルに封入してある。

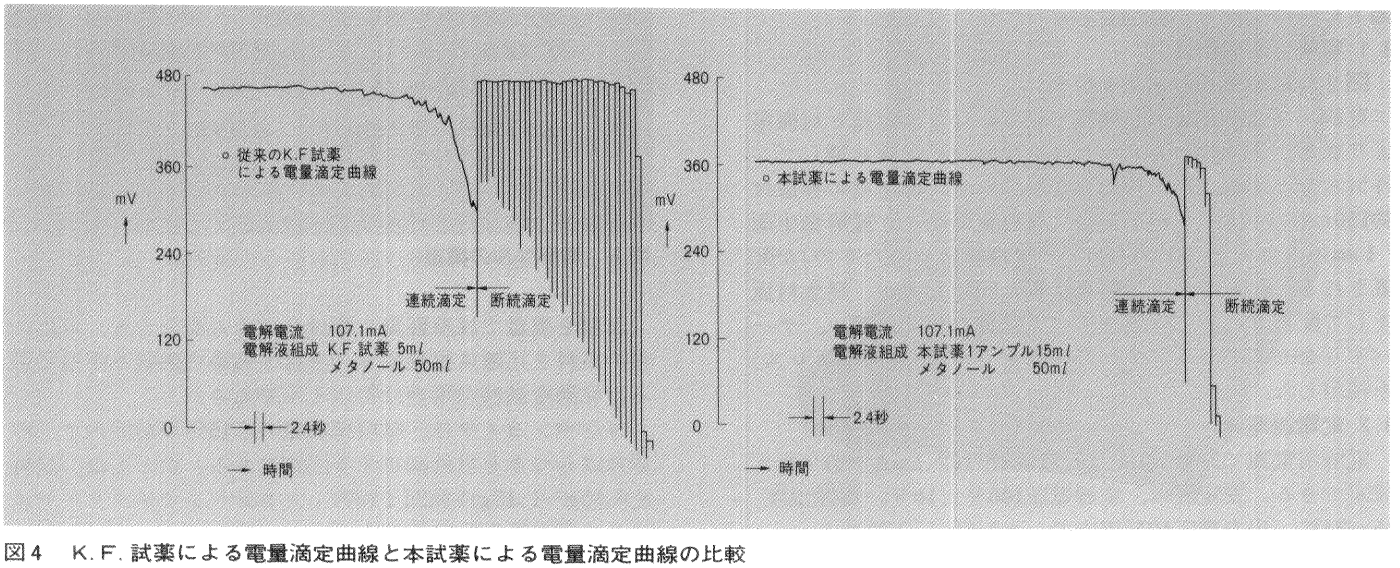


図4　K.F.試薬による電量滴定曲線と本試薬による電量滴定曲線の比較

5. 操作および測定例

5.1 操　作

十分に乾燥後組合せた電解セルを所定の位置にセットし，まず，含水分が0.01%以下に脱水された溶媒50ml以上と発生液アンプル1本を滴定室に加える。次いで，対極室には対極液アンプル1本を加える。試薬添加後は各室を密封し，ブランク消去操作により溶媒の水分を消去する。この場合，さらに滴定セル内部を完全に乾燥するためには，約30分間ブランク消去状態を継続するとよい。ブランク灯が消えているとき，S.W.をSample側に押してサンプルを投入する。液体試料は，注射器により採取秤量し，試料導入口ゴム栓を通して加えられ，固体試料は，固体試料採取器により採取秤量後，試料導入口の側栓をはずして加えられる。S.W.をTitration側に押すと測定が始まり，表示管が計数を始める。測定結果は，表示管に水の絶対量μg H_2Oでディジタル表示される。測定後，装置は自動的にブランク消去状態に入り，常に滴定室内を無水の状態に保持しているから，いつでもすぐ測定を行うことができる。

5.2 測 定 例

平沼ディジタル微量水分測定装置AQ-1形を用いて，種々の試料を測定した結果を，**測定例1～10**に示した。なお測定例10は，コンペンセイタを用いた測定例を示すものである。

測定例1

試　　料　蒸留水
試料採取器　10μlマイクロシリンジ(最小目盛0.2μl)
溶　　媒　メタノール

採取量(μl)	理論値(mg)	測定値(mg)
1	1	1.012
1	1	0.993
1	1	0.996
1	1	0.993
1	1	0.993
2	2	2.000
2	2	2.002
2	2	1.968
2	2	1.985
4	4	3.981
4	4	4.010
4	4	3.981

測定例2

試料　酒石酸ナトリウム3水塩結晶
溶媒　メタノール

採取量(mg)	理論値(mg)	測定値(mg)
6.7	1.048	1.038
7.5	1.174	1.189
7.6	1.190	1.201
11.1	1.738	1.740
11.2	1.754	1.778
14.0	2.192	2.225
18.4	2.881	2.895
24.9	3.900	3.928

測定例3

試　　料　メタノール（市販1級試薬）
試料採取器　注射器（5ml）

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
2.3916	128	53.5
2.3771	127	53.5
2.7361	145	53.0
2.7308	148	54.2

測定例4

試　　料　イソプロピルアルコール(市販1級試薬)
試料採取器　注射器（5ml用）
溶　　媒　メタノール

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
1.6505	358	217
1.6065	349	217
1.6567	360	217

測定例5

試　　料　ベンゼン（市販1級試薬）
試料採取器　注射器（5ml用）
溶　　媒　メタノール

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
1.0344	385	339
1.0954	369	337
1.1456	390	341
1.0292	346	336

測定例6

試　　料　クロロホルム（市販特級試薬）
試料採取器　注射器（5ml用）
溶　　媒　メタノール

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
1.6219	470	290
1.6842	487	289
1.6344	471	288
1.6934	483	286

測定例7

試　　料　四塩化炭素（市販特級試薬）
試料採取器　注射器（5ml用）
溶　　媒　メタノール

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
4.2685	151	35.4
5.2114	178	34.2
5.9543	209	35.1
6.5867	229	34.0

測定例8

試　　料　ピリジン（市販1級試薬）
試料採取器　注射器（5 ml用）
溶　　媒　メタノール

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
1.8670	571	306
2.1110	648	307
2.1793	666	306
2.3995	732	305
2.1993	670	305

測定例9

試　　料　灯油
試料採取器　注射器（10ml用）
溶　　媒　メタノール　50ml
　　ベンゼン　10ml

採取量(g)	測定値(μg)	含水率(ppm)
2.3280	103	44.2
2.6604	118	44.3
2.2306	102	45.7
2.3167	105	45.3
2.3842	107	44.8

測定例10

コンペンセイタを使用した測定例
試　　料　メタノール（含水）
試料採取器　注射器（5 ml用）

採取量(g)	測定値(mg/g)
0.8867	3.184
0.9873	3.182
1.1076	3.177
1.1419	3.181

6. おわりに

以上AQ-1形平沼ディジタル微量水分測定装置について，装置の概要および測定例を示した。なお，本装置はS.W.の切換えだけで全く同じ原理で臭素価（不飽和度）測定にも応用できるように設計されている。

電量滴定法の応用により，装置は，自動化ならびに小形化され，ただ試料を加えS.W.を操作すれば自動的に測定値が表示される。計算も熟練も必要としない日常分析用水分測定装置である。

参考文献

(1) 舟阪，渡，室井，要：水分の定量，日本分析化学会編
(2) Meyer A. S.：Anal Chem., Vol. 31, 215(1959)
(3) Svensen, R. F.：Anal. Chem., Vol. 35. 863(1963)
(4) 武内次夫他：分析化学，Vol. 18. 387（1969）
(5) 安森善一他：分析化学，Vol. 14. 871,（1965）

次　号　予　告

OCTOBER 1972　VOL. 15　NO. 5

巻　頭　言

理化学機器四半世紀……日本原子力研究所　アイソトープ事業部長　本島　健次

展　　望

フィールドエミッション形走査電子顕微鏡の現状と将来…日立製作所　那珂工場長　木村　博一
熱分析の開花……東京大学　宇宙航空研究所　教授　神戸博太郎

報　　文

天然有機化合物へのGC-MSの応用……京都薬科大学　薬学部　講師　正田　芳郎
武庫川女子大学　薬学部　助教授　国友　順一
ポーラスポリマーの液体クロマトグラフへの応用
東京大学　生産技術研究所　教授　山辺　武郎
種々の固定・脱水法と走査電顕像……東京都立養育院付属病院　老人綜合研究所　金沢暁太郎
ハト蝸牛感覚細胞と蓋膜の走査電子顕微鏡による観察……帝京大学　医学部　星野　知之
日製産業㈱　理化学機器センター　松本　健次
ベリリュームにおける結晶粒界の転位構造の立体観察…名古屋大学　工学部　教授　井村　徹
名古屋大学　工学部　常陸　美朝
日立製作所　那珂工場　上野武夫　赤堀　宏
HSM-2A形 日立高性能走査電子顕微鏡とその応用例……日立製作所　那珂工場　永谷　隆
大高　正　原　行一　熊田隆雄　鈴木　叶
307形日立カラーアナライザ……日立製作所　那珂工場　仙石正行　三間光男　馬場護郎
239形日立ディジタル分光光度計の応用……日立製作所　那珂工場
高畑藤也　鵜田俊吾　森谷一夫　横瀬泰三

新製品紹介……数　件

訂　　正

本H.S.I.NEWS Vol. 15 No.3（47年6月号）に下記のの如き誤りがありました。おわびの上，慎んで訂正いたします。

頁	場　所	訂　正　前	訂　正　後
5	ボーダー欄	転居	転位
22	図14の説明	ホロニウム	ホルミウム
34	図の説明	トリステリリン	トリステアリン
34	図の説明	ア　測定試料C_{18}	削　除
36	図の説明	測定波長250mm	測定波長250nm
36	編集後記 下から4行目	……既発表の報のご投稿を……	……既発表の報文のご投稿を……

新製品紹介

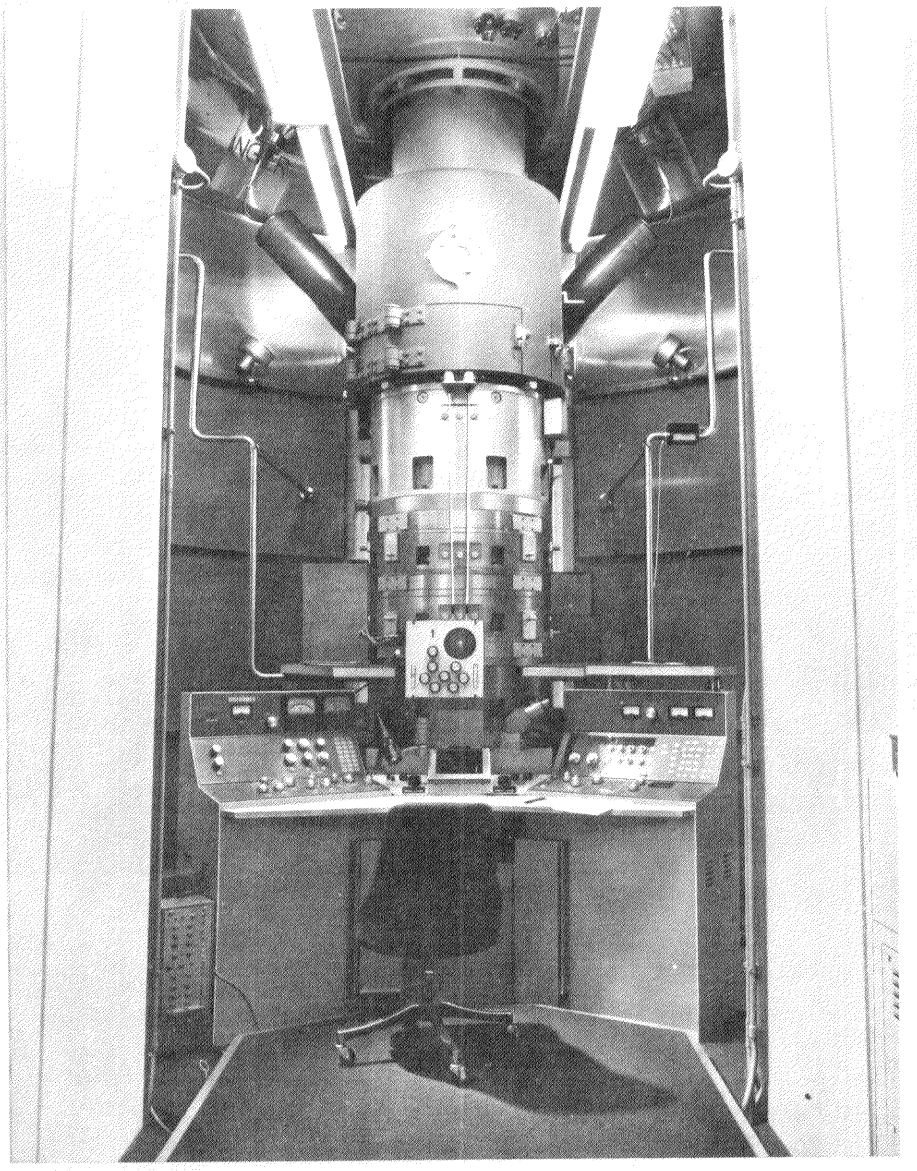
薄膜化の困難な試料の観察に最適な世界最高の超高圧電子顕微鏡

日立300万V超高圧電子顕微鏡

このたび，日立では，大阪大学殿と共同開発し，日立が製作した，日立300万V超高圧電子顕微鏡を，大阪大学殿に据付完了し，去る5月27日には，関係者多数を招待して披露式が盛大に行はれました。

元来，通常の電子顕微鏡には，100kVの加速電圧が用いられていますが，近年，電子顕微鏡の観察対象が拡大され，実用面と物性研究の両面から，より高い加速電圧によりえられる高エネルギーの電子ビームに対する要求が高まっています。

日立では，すでに，100万Vの超高圧電子顕微鏡の納入実績をもっておりますが，このほど完成した300万V超高圧電子顕微鏡は，分解能，4.6Å 倍率1,000～100,000倍がえられ，あらゆる面で世界最初の装置です。



■超高加速電圧の特長

1. 電子線の透過能が向上します

薄膜化の困難な試料の観察が可能となり，薄膜化によって試料の性質が変るものも検鏡可能となります。

また，電子エネルギーと透過能との関係の定量的研究が可能となります。

2. 波長の短い電子ビームがえられます

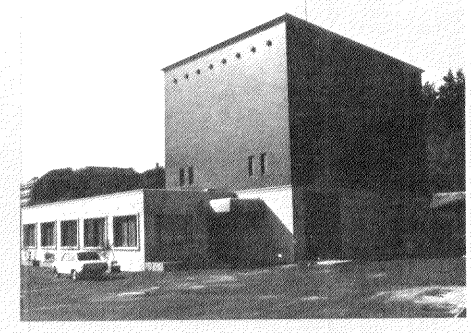
回折収差の減少により，分解能が向上し，回折角の減少により，微小部回折の精度が向上します。

3. 試料中での電子線エネルギーの損失が軽減されます。

エネルギーの熱転換が少くなり，試料の損傷が少くなります。透過能の向上と相まって，水や空気のある状態のまま試料をいためず（生きたまま）観察できる可能性をもっています。

■仕　様

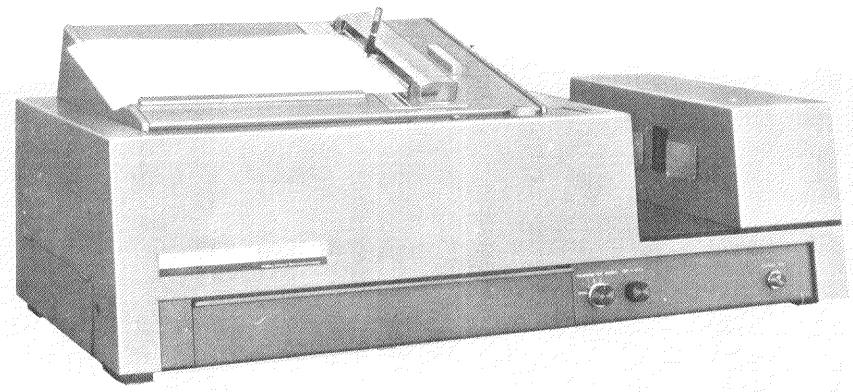
加速電圧	3,000kV（最高） 2,000kV（常用）
分解能	4.6Å（理論値　2Å）
倍率	1,000～100,000倍
高圧発生装置	30段対称形コッククロフト・ウォルトン回路
電子光学系	コンデンサーレンズ 2段，結像系　4段
寸法　重量	全高11m　全重量67トン



フローチャート方式の記録計を採用
このクラス最短の記録時間と最高の分解能をもつ

285形 日立赤外分光光度計

このほど日立が新たに開発した285形は，スペクトルの見易いフローチャート方式を採用した赤外分光光度計で，4,000～400cm^{-1}の波数範囲にわたり，2分～400時間の記録時間が選べます。0.4cm^{-1}/1,300cm^{-1}の高分解能のほか，記録の拡大，可変スリットプログラム，テストシグナル装置など高級器なみの機能を備え，またコンピュータとの接続も容易です。



■特　長

1. 高分解能で信頼性の高い測定ができます。

高分解能に加えて，高次光の除去に効果的な多層膜干渉フィルタを使っていますので，全波数域にわたって迷光はありません。

2. 縦軸精度は信頼できます

テストシグナルは10段に切換えられ，いつでも透過率精度がチェックできます。さらに波数較正（空気中のH_2O, CO_2による），スリットプログラムの直線性，検知器の感度チェックなどができます。

3. 操作性は抜群です。

記録計はフローチャートフラットベットで見易く，測定条件はつまみひとつで自動設定され，スタートボタンを押すだけで，あとは全自動です。マニアル操作もできます。

4. 光源の明るさ調整は不要です。

光源の経年変化による明るさ変化は自動的に補正されますので，常に安定した光源の明るさが得られます。

5. コンピュータとの接続が容易です（オプション）

データ処理に必要な縦軸と横軸の信号を取出すことができます。また，IRDCサイズ用サブレコーダの取付けも可能です。

6. 豊富な付属装置がそろっています。

小形で偏光度の高いワイヤグリッド偏光器，水溶液測定用セル（セレン化ひ素ガラスセル），粉末反射セル，偏光反射セルなどをとりそろえています。

7. このクラス最短の記録時間です。

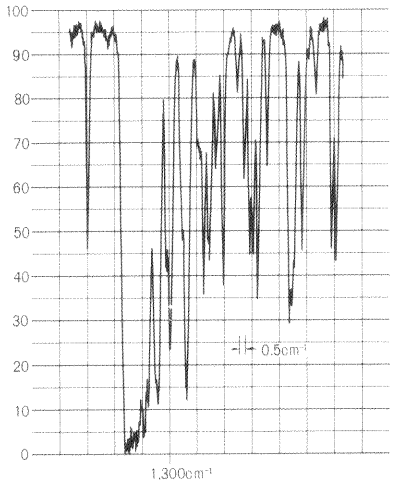
全域を2分～400時間まで切換えられます。標準記録時間の6分はこのクラス最短です。

8. 高エネルギー光学系

明るい分光器（F:4.7）は全域にわたって高分解能を示し，最短の光路長（約2m）は大気の影響を最小にし，エネルギーの利用率を高めています。

9. 高級器なみの機能

記録の拡大，波数固定による時間送り記録，可変スリットプログラム，テストシグナル装置などの機能は高級器なみです。



285形 日立赤外分光光度計によるCH_2ガスの高分解能記録例

■性　能

波数範囲	4,000～400cm^{-1}	
	2,000cm^{-1}スケール比2：1	
波数精度	4,000～2,000cm^{-1}	±5cm^{-1}
	2,000～400cm^{-1}	±2cm^{-1}
T%精度	±0.5%	
分解能	0.4cm^{-1}/1,300cm^{-1}	
スケール	%T軸	標準 160mm/100%
		拡大 ×1，×5
	波数軸	×½，×1（A4版），×2，×4，×8，×16，×32，×64，×128
スリットプログラム	N/2，N/$\sqrt{2}$，N，$\sqrt{2}$N，2N，MANUAL	
記録時間	2分～400時間	
	標準6分	

濃度直読ができる
高精度のディジタル分光光度計
239形日立ディジタル分光光度計

このほど，日立が新たに開発しました239形ディジタル分光光度計は，従来139形として好評をいただいておりました分光光度計をディジタル表示化した装置で，ＡＢＳ，％Ｔのほか，濃度を直読できます。また，角セル形モデルとフローセル形モデルの両方をとりそろえておりますので，使用目的に応じていずれかをお選びください。139形用の各種の特別付属装置は，239形に使用できます。

■特　　長

1. 濃度がディジタルで表示されます。

測定値は4ケタのディジタル表示ですので，読取り誤差のない正確なデータが得られます。J301形日立ディジタルレコーダ（特別付属装置）を接続すれば，測定値を直ちにプリントアウトします。

2. 試料系の自動操作が可能です。

従来の角形セルとは別に自動フローセル形もあります。ボタン操作で試料が自動的に排出――洗じょう―吸入され，測定できます。

3. 自動ゼロ合せが可能です。

セルにBLANKを入れ，AUTO ZEROの押しボタンを押すと，自動的に吸光度のゼロ合せができます。濃度スケールにおいても自動ゼロ合せができます。

4. 高濃度試料も精度よく測定できます

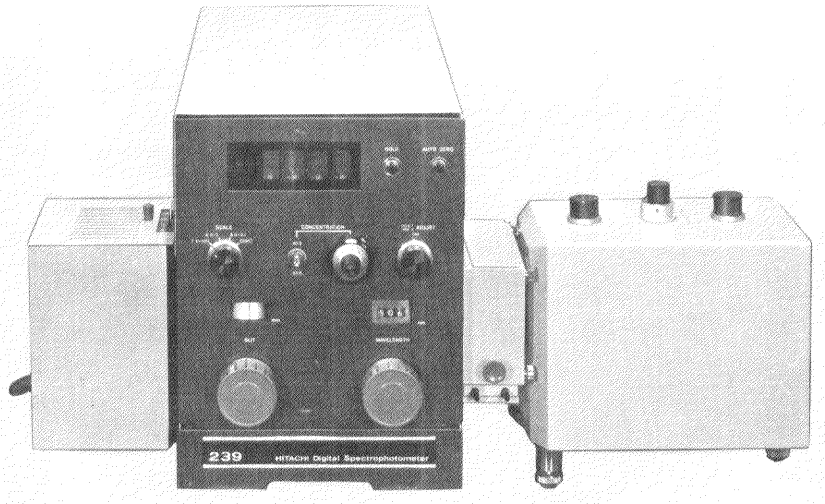
ＡＢＳ．０－0.1フルスケール，％Ｔ 10倍拡大が可能ですので，希薄溶液でも，高濃度試料でも精度よく測定できます。検量線曲り補正器（特別付属装置）を接続すれば，検量線の曲りを補正できます。

5. すぐれた測光精度をもっています

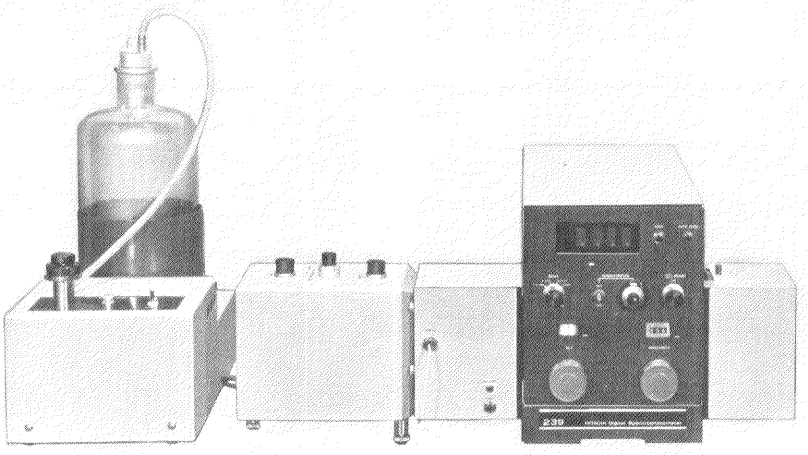
測光精度はＡＢＳ．0.5にて，0.003以内の高精度です。

6. ＩＣ化された安定性の高い電気系です

安定で信頼性が高く，長寿命です。プリント配線ですので，保守に便利です。



角セル形 239形 日立ディジタル分光光度計



フローセル形 239形 日立ディジタル分光光度計

■特別付属装置

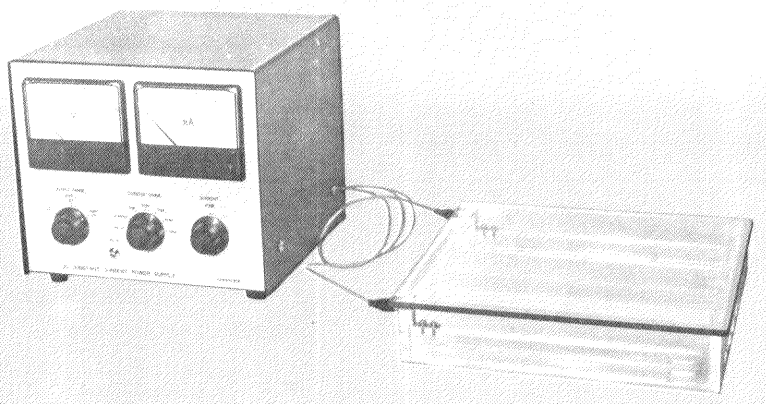
1. J301形日立ディジタルレコーダ
2. J123形日立サンプルカウンタ
3. 056形日立卓上記録計
4. 検量線曲り補正器
5. 長吸収セル
6. 流通セル
7. ミクロセル
8. 角形ミクロセル
9. 炎光付属装置
10. けい光付属装置
11. けい光全量測定補助装置
12. 濁度付属装置
13. 濁度用全量測定補助装置
14. 反射付属装置
15. 三色係数計算器
16. けい光反射付属装置
17. 光度滴定付属装置
18. ろ紙泳動付属装置
19. 波長駆動記録装置
20. 恒温セル付属装置
21. スイークェンシャルサンプラ
22. 5mmガラス製吸収セル
23. 10mmガラス製吸収セル
24. 20mmガラス製吸収セル
25. 5mm石英製吸収セル
26. 20mm石英製吸収セル

血清を簡単に塗布でき
多試料を同時に泳動できる

EP-1形 平沼電気泳動装置

このたび，日製産業㈱では平沼産業㈱が新たに開発した，ＥＰ－１形平沼電気泳動装置を発売いたしました。

電気泳動による血清蛋白分画測定の成績は，泳動パターンのできの良否に左右されます。理想的な泳動パターンを得るためには，血清塗布－通電－染色という一連の操作に正確性，確実性が必要とされます。ＥＰ－１では，付属の平沼式血清塗布装置（実用新案申請中）によって一定量血清（0.4～0.5 μℓ）をセルローズアセテート膜上に５～６検体連続的に塗布することができますので，最も困難な塗布操作が驚くほど簡単に行えます。泳動箱，電源は電気泳動学会の標準操作法に沿って設計されております。性能，操作，価格などあらゆる点でユーザー本位に製作されております。



■特　長

1．血清塗布装置により自動的に塗布できます。
2．塗布装置のガイドレール上を移動することにより18～20検体を簡単に塗布できます。
3．電流，定電圧出力切換ができます。
4．出力極性が切替えられます。
5．タイマーおよび警報ブザーが内蔵しています。

分画%，A/G比を２分以内に測定でき
５～６検体を連続測定できる

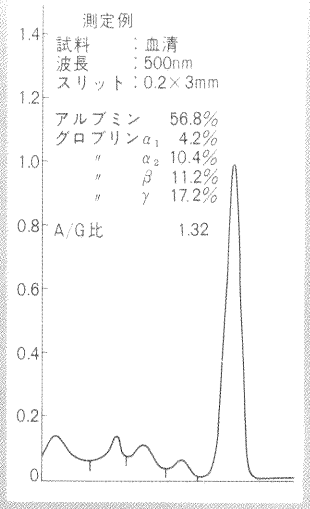
HAD-1形 平沼高性能臨床用濃度計

このたび，日製産業㈱では，平沼産業㈱があらたに開発したＨＡＤ－１形平沼高性能臨床用濃度計を発売いたしました。

ＨＡＤ－１形は，電気泳動法により泳動，展開された血清蛋白の濃度を自動記録すると共に，その各分画%およびＡ／Ｇ比を自動的に測定，演算，ディジタル表示する装置です。電気泳動の際は，平沼式血清塗布装置の使用により，フィルムに血清を効率よく塗布でき，濃度計の試料部には，５～６検体を同時にセットして連続的に測定できますので，多忙な病院の検査室，臨床検査センタならびに各方面の研究室などで，効率の高い測定ができます。

濃度計本体には，ユニークなアイデアの生かされた試料部，高精度かつ堅牢な記録部，光学系および電子回路がコンパクトにまとめられ，一体化しています。

高性能，操作簡単，低価格の臨床用濃度計として，広くご使用いただくことができます。



■特　長

1. 分画%およびＡ／Ｇ比をディジタル表示します

演算回路がすべてを算出し，１検体を２分たらずで測定できます。百分率精度は±１%以下です。

2. ５～６検体を連続的に測定するX-Y試料送り方式です

検体のフィルムを切断してセットする必要はありません。試料ホルダを一度セットしますと，５～６検体を10～12分で測定できます。

3. 検体の適正位置へのセットはワンタッチでできます

検体をいちいちスリットに合せる必要はありません。

4. 検体濃度の高低に対応できるＯＤ連続可変方式です

あらゆる濃度の検体を測定できますので，検体の再製を省けます。

5. 分画の切替点を記録低上にマークできます

分画の切替点を記録低上にマークできますので，信頼性の高いデータが得られます。

マーカは自動，手動ともに可能です。

6. コンパクトでしかも堅牢です

楽な姿勢で，簡単に操作できます。

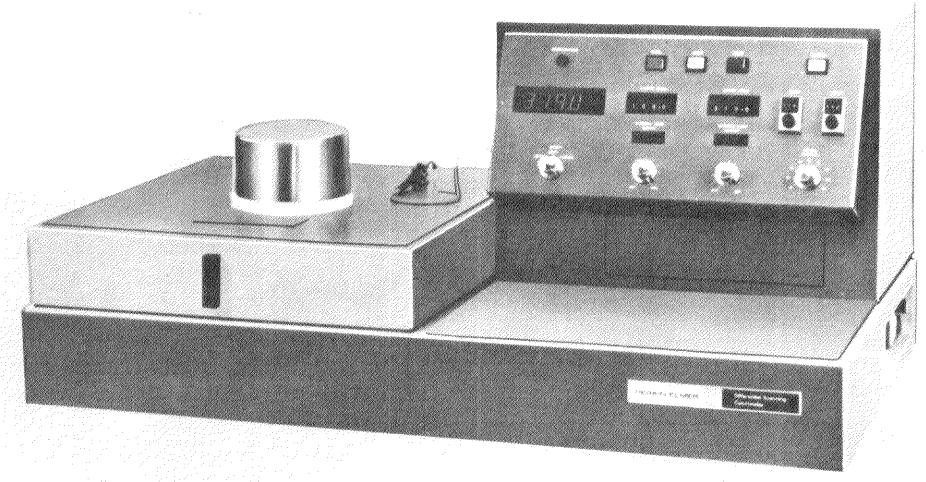
7. 零点自動合せ方式を採用しています

−175℃～725℃の広い温度範囲
0.1mcal/sec フルスケールの高感度
DSC-2形PERKIN-ELMER 示差走査熱量計

このたび，日製産業㈱では，DSC-2形PERKIN-ELMER示差走査熱量計を発売いたしました。これはPERKIN-ELMER社が本年3月Pittsburg Showにて展示したものです。

DSC−2形は，過去10年間，DSC−1形，およびDSC−1B形差動走査熱量計としてユーザー各位にご愛用いただいておりましたモデルを大幅に改良し，性能を向上させた装置であります。商品名の変更については下記をご参照ください。なお，DSC−1B形はひきつづき販売いたします。

最近の熱分析では，物質の熱特性の測定および定性にDIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY(DSC法）を使用することは，熱分析の基本的方法の一つと見なされる様になりました。このDSC法を初めて使用したのがPERKIN-ELMERであり，DSC−1形が1963年に発売された時でした。この方法はPERKIN-ELMERの特許となっており，試料の熱エネルギー変化を自動的に補正して，試料の転移又は反応中にも試料温度を一定に保ち，それに必要な電気的エネルギーを記録する方法であります。従来の熱分析法は，試料の熱的変化中の温度変化を測定し試料温度と標準物質温度との差△Tを記録するものであり，試料温度の制御という基本的な問題とピーク面積がエネルギーと直接的な関係がないという問題を避けることができませんでした。従ってDSC法の直接エネルギーを測定する方法は熱分析法に革命的な発展をもたらしました。



DSC−2形はこの画期的な熱分析機器を開発した同じチームによって設計，製作されたものであります。その性能は，DSCの多くの使用者の意見を取り入れ，何がDSCの真の問題であるかを理解して決定されました。我々はDSC−2形によって，熱分析に新しい時代が来るものと考えております。

■特　長

1. 直接熱量測定原理にもとづくカロリー測定
2. 温度，運転モード，スキャニングレート，試料量及び試料の形状に影響されない熱量感度
3. 試料の転移又は反応中にでも確実に行なわれている試料の温度コントロール
4. 速いスキャニングでも殆んどラグのない温度応答
5. -100°K～1000°K(-175℃～725℃）の広い温度範囲(低温付属装置）
6. 0.1ミリカロリー/秒フルスケールの高感度
7. 直線的及び再現性の優れたベースライン
8. 直線的な横軸温度精度
9. “ホールド”“自動冷却”及び“サイクル”モードのディジタルプログラマー及び0.1°のディジタル温度表示
10. 0.31°/分～320°/分の11段昇降温率
11. 下限及び上限温度のディジタル設定

商品名の変更について

従来，弊社ではDSC形の商品名に，差動熱量計あるいは，差動走査熱量計なる名称を使用しておりましたために，分析法としてのDIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRYの訳語も“差動走査熱量測定”が使用されておりました。しかし，今般，“ICTA日本語による熱分析命名法小委員会”において，DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRYの訳語を“示差走査熱量測定”とすることに決定を見，同時にDSC形の商品名もこれにそって変更するようおすすめいただきましたので，DSC−2形の発売を機会に，この商品名を“示差走査熱量計”と変更いたしました。今後はこの商品名をご使用いただければ幸甚です。

包装材料の透湿度を迅速，かつ高感度で測定する デュアルビームの赤外線検出方式を採用した

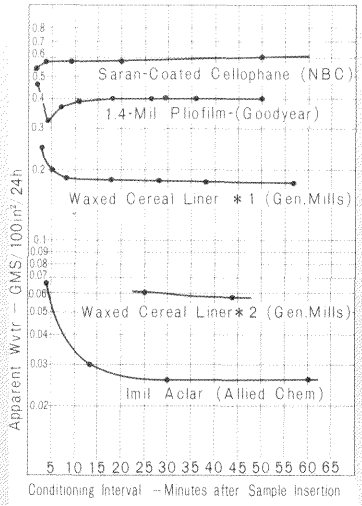
1RD-2C形MoCon 赤外自動透湿度測定装置

このほど，日製産業㈱では，Ox-Tran 100形 自動酸素透過率測定装置に続いて，1RD-2C形MoCon 赤外自動透湿度測定装置の取扱いを開始いたしました。

1RD-2C形は，湿度の検出部にデュアルビームの非分散赤外線光学系を採用した包装材料の透湿度測定専用器で，従来の方法に比べてはるかに高い精度で，迅速に測定できます。

1RD-2C形により測定できる試料は，包製材料として現在使用されている各種の包製紙，ボール紙，ワックスペーパ，アルミ箱，高分子フィルムなどです。

0.1g/100in²/24h 以下の透湿度検出能力がありますので，研究用として，また生産現場の品質管理用として広い用途をもっています。



各種の包装材料の測定例

■特　長

1. 迅速な測定

1RD-2C形の最大の特長は，高感度であるため数分から数10分以内の短い時間で測定できるという点です。次に示すのは代表的な測定例です。

- Pliofilm(3 mil)　1分
- Paper, wax coated(sided)　1～3分
- Cellophane(2mil)　0.5分
- Aluminum foil(0.5mil) 3分
- Foil-plastic laminates 4～7分
- Coated boxboad　0.5分

2. 経時データの作成可能

1回の測定サイクル中に測定チャンバ内に刻々と拡散してくる水分はきわめて少量であるため，測定サイクルを重ねても，フィルムをはさむ水分の拡散こう配はあまり変らず，経時データの作成が可能です。

3. 高感度測定

赤外線検知器を利用しているため，非常に高感度な測定ができます。水分の浸透をすばやく検知し，測定サイクルに要する時間を短縮できます。このため透湿性の低いAclarや金属箔なども，従来の方法よりはるかに短い時間で測定することができます。

4. 高い再現性

1RD-2C形の赤外線光学系は光学的零位法であるため，電源電圧，ホトセルの感度，増幅器の増幅度などの変動要素の影響はあまり受けません。ホトセルまたは光源の分光持性の変化による種々のドリフト要素は，各測定サイクルの前に自動調整が働き補正されます。

1RD-2C形の校正は，4つの研究所においてカップテスト法で測定し，透温度が定められた標準サンプルによって行われます。一度校正をすれば，5年以上の間10%以上のシフトはありません。

5. 安定な測定

高い相対湿度や不純な水分，ちりなどの雰囲気にさらされても，検知部が損傷を受けることがありません。

タングステン光源は許容電圧の半分で操作され，そのため寿命は5年以上です。

6. 簡単な測定操作

測定にあたって特殊なトレーニングや資格は全く不要です。簡単な説明で，どなたにも簡単に操作することができます。

《編集後記》

■本号の展望では，臨床検査自動化の発展過程，現況ならびに今後の動向について奥田先生にご執筆いただきました。ますますご要求の高まりつつある自動分析装置の製作，販売にたずさはるものの一人として責任の大なることを痛感いたします。

■高周波プラズマスペクトル分析装置については，弊社からの報文（Vol.14 No.3，46年6月号）に続いて，花村先生にプラズマスペクトル分析総論ともいうべきもの，ならびに新しいトーチによる分析例を通じてこの分析法のすぐれた分析性能についてご執筆いただきました。

■多数の異性体を含むPCBの正確かつ簡単な分析には，Golayカラム，ECDを使用したガスクロマトグラフによる方法が最もすぐれていることがご理解いただけたと考えます。

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
August, 1972, Vol. 15 No. 4
昭和47年8月1日　発行
発　行　年6回　毎偶数月
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