

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

DECEMBER 1972
VOL. 15 NO. 6

目 次

巻 頭 言

光、電子と励起種……………田中郁三… 1

展 望

臨床検査システムへのコンピュー
タの導入……………木下敏夫… 2

報 文

高分解能質量スペクトル——安息
香酸エステル類への応用……………
中山 充、江口鎮子、林 修… 5

ガスクロマトグラフ/質量分析計
による性フェロモンの研究
……………上野民夫… 8

走査電子顕微鏡による角膜上皮と
コンタクトレンズの観察…浜野 光
堀 正樹、平山公子、和田正夫…12

原子吸光分析法による銅合金中の
スズ、亜鉛、鉛、鉄、および
ニッケルの定量分析…村瀬郁雄…17

医薬品製剤の浸透圧測定機器とし
ての日立分子量測定装置115形
の応用……………北沢式文、小室徹雄…19

300形日立高周波プラズマスペク
トル分析装置の測定例
……………山田英雄、松平俊次… 21

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2報)……………永井久晃… 27

新製品紹介

HU-12A形 日立電子顕微鏡 ……32

191形 日立デジタル分光光度計…32

308形 日立デジタル2波長原子
吸光分光光度計……………33

518形 日立デジタル原子吸光分
光光度計……………34

550形 日立金属成分自動抽出装置…35

634形 日立液体クロマトグラフ…35

1220形PERKIN-ELMER高速
液体クロマトグラフ……………36

巻 頭 言

U.D.C. 541.141.7:537.563

光、電子と励起種

田 中 郁 三*



この25年間光化学を中心に研究を続けてきたが、その間の筆者のわずかな経験や感じていることを若干書いてみたい。

1. 光イオン化による質量分析計

1954年、オタワにある国立研究所(NRC)のSteacie博士の研究室でメタンの光化学反応の研究を始めることとなった。メタンは1,450Åより短波長の光しか吸収しないので、必然的に真空紫外部のよい光源を作る必要があった。Xeの共鳴線1,470Å, Krの共鳴線1,236Å, 1,165Åなどが単色光でしかも明るいので、光源として最も好都合であった。その光源でメタンやアセトンの光化学反応を調べているうちに、アセトンのイオン化電圧がKrの共鳴線のエネルギーより低く、光を吸収した後の初期過程として光イオン化が寄与していることがわかった。そこで、光が質量分析計のイオン源の電子の代りに使えるのではないかと思い、Steacie博士と近かったLossing博士に相談した。Lossing博士は質量分析法の領域でよい研究を行っており、すでに有名であった。相談した結果、可能性があることがわかり、すぐ実験にとりかかったが、わずか2週間で実験の結果をJ. Chem. Phys. に送ることができた。一方、メタンの光化学反応は、皮肉にも2年以上かかっても最終的に研究はまとまらなかった。

今から思えば、当時ハワイ大学の渡辺博士などが光イオン化をイオン電流の精密な測定によって研究されていたので、質量分析計のイオン源として電子の代りに光を用いる試みは、イオン電流を測定する側からみれば必然的に行れるものでもあった。

2. 光分光法と電子分光法の比較

光と電子衝撃による測定、また逆に反応過程で生成した光と電子を測定する方法は、現在盛に行われている。光分光法に比べて、電子分光法はわれわれに三重項の知識を豊富に与えてくれる。これは電子が光のもっていない性質、すなわち衝撃の際電子交換が起りスピン多重度の変化を容易に起すからである。

一方、光イオン化により生成するイオン測定は、従来の電子衝撃をイオン源とする質量分析計に比べ、イオン化のThresholdが鋭いところから、親イオンのイオン化電圧やフラグメントイオンの出現電圧を正確に測定することができるし、また、光イオン化により生成する電子のエネルギー測定によって、各電子の軌道エネルギーを正確に測定することもできる。このように光と電子に関するものが測定手段として極めて有用であるのは、なんといっても、エネルギーを単一にし易く、また精密に測定できること、さらに測定感度が高く、非常に微弱なものでも測定できるからである。

光化学反応を研究する場合、けい光の測定、あるいは反応の際の発光の測定は、Single photon countingなどの測定感度がますます上り、ひと頃に比べれば随分楽にできるようになっているが、一方、反応生成物の測定は意外に感度が悪いものである。分子線の実験がこのように非常に大変であるという原因の1つは、反応生

*東京工業大学 理学部 物理化学 教授、理博



成物の検出方法によいものが見つからないからであろう。だから、分子の個性をうまく使って光や電子の検出と同じ程度に鋭敏な検出感度を得ることができれば、化学反応の研究は著しく進歩するはずである。

3. 励起種による励起とイオン化

光化学の立場からすると、光、電子と並んでエネルギーを与えるものに励起種、すなわち光増感反応がある。今、2,537 Åの光の代りに励起水銀原子を、また1,470 Åの光の代りに励起キセノン原子を用いれば、同じエネルギーを与えることができる。ただ、光と励起種はスピン相関法則により異った反応をすることが多い。例えば、 C_2H_4NH を1,236 Åの光で分解すると一重項のNHが生成するが、同じエネルギーをもつ励起クリプトン原子(Kr^*)で分解すると三重項のNHが生成する。このように光、電子と並んで今後励起種による励起、イオン化の研究が進み、またそれを応用した装置が開発されていくのではないだろうか。

4. 極超高速現象の検出——マイクロ秒からサブピコ秒へ

ミュンヘン・オリンピックは、多くの世界新記録を出して終りを告げた。科学の研究も同様に極限への挑戦であるといつてよい。分解能をあげること、測定感度をあげることなどは分析装置を作るうえで、研究者の努力が最も集中するポイントであろう。ここでは、時間への挑戦、すなわち超高速現象の解析について考えてみよう。

われわれがよく取扱っている遊離基反応の遊離基の寿命は、メチル基の場合は $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 秒程度、光を吸収した励起一重項は $10^{-7} \sim 10^{-10}$ 秒程度である。しかし、光を吸収し

て光異性化反応あるいは光分解反応をする速さは 10^{-12} 秒より速い場合が多く、また、A分子とB分子が反応する際の活性化状態は 10^{-13} 秒程度の寿命しかもっていない場合が多い。このような短い寿命を測定する研究が最近にわかに盛となってきたが、これは1960年代から現在までのレーザーの開発がそれを可能にしたからである。

閃光放電法、Qスイッチ法、モードロック法とそれぞれ、マイクロ秒(10^{-6} 秒)、ナノ秒(10^{-9} 秒)、ピコ秒(10^{-12} 秒)の時間幅をもったパルスを発振することが可能となり、これに対応する速さをもつ自然現象を解明することができるようになった。ただ、検出手段として、ナノ秒まではいわゆる電子回路を用いることができるが、これより速い現象にはついていけず電子回路は用いられない。しかし、最初に書いた分子の光吸収、光イオン化、発光など分子のレベルでの遷移、反応は短い時間での変化なので、ナノ秒以下の超高速現象に対しても変化を追うことができる。

ところで、1970年代はさらに一段階速いサブピコ秒(10^{-13} 秒あるいは 10^{-14} 秒)現象への挑戦であると思う。サブピコ秒のパルス発振の技術はすでに少しずつ試みられているが、その場合の検出方法は、必ずや原子・分子の吸収、イオン化、異性化反応のようなサブピコ秒で応ずることのできる遷移、反応であるに違いないと考えている。次のモントリオール・オリンピックがさらに多くの世界新記録を出すものと期待されると同様に、超高速現象の解析でも飛躍的に研究が進むことを切望している。

展 望

U.D.C. 616-074:543.08:681.322

臨床検査システムへのコンピュータの導入

1. まえがき

昨年度の統計によれば、わが国の男性の平均寿命は遂に70歳を超え、スウェーデン、ノルウェー、デンマークなどの北欧の長寿命国の仲間入りをした。それとともに高齢人口は年々増加し、成人病、公害、精神衛生が健康の重大問題となってきている。また、医療のシステム化が取りあげられ、包括医療や地域医療の問題がクローズアップし、社会保障の完備した福祉国家へと変貌しつつある。

さて、最近ではデルファイ法による技術予測が盛んであり、医療関係についても多くの未来予測が発表されている。それらを参考にし、普及の年代順に従って3期に大別すれば、省力化時代、情報の集中化・広域化時代、自動診断時代になると思う。

1. 第1期(1980~1985年)省力化時代

医療技術者の不足解決のため、臨床検査、病歴管理、自動問診のコンピュータの導入による自動化が行われ、地域的な臨床検査センターができる。

2. 第2期(1985~1990年)情報の集中化・広域化時代

医療情報の近代化が進み、データ通信を利用した遠隔医

木 下 敏 雄*

療診断システムができる。また、医療用データベースが設立され、遂に国民の個人識別コードが完成し、健康管理に活用される。医療の再組織化も行われる。

3. 第3期(1990~2000年)自動診断時代

診断、治療の不確実さが解決され、診断論理の客観化が進み、遂には高度な自動診断装置ができる。また、在宅診断も可能となる。さらに人工臓器センターが設立され、利用が容易となる。

これら各項目が予測どおりに実現するかどうかは、行政面の整備に影響されるところが大きい。新しく国会に提出される医療基本法には、医療供給体制の総合的かつ計画的な整備を図ること、すなわち、医療のシステム化は国の重要な責務であると明記してある。また、厚生省や通産省は各々上記のような内容を含む長期の医療システム化計画構想を発表し、モデルシステムの開発に乗りだしてきている。かくして、20世紀末の最後の30年は、国民医療の立場から



*日立製作所那珂工場 計測システム部 副技師長

医療を高度にシステム化することが重大な課題となるものと思われる。

このような状況のもとに、去る8月19日、20日大阪で行われた第4回臨床検査自動化研究会では、臨床検査^(註)の自動化についての多くの論文が発表された。特に、システム化については、“検体検査へのコンピュータの導入”をテーマとしてシンポジウムが行われ、日立製作所を初め数社からミニ・コンピュータによる臨床検査システムが展示された。そして、病院の自動化の先頭に立つ臨床検査室の自動化が一步を進め、ミニ・コンピュータ導入時代になったことを示した。以下この点に焦点をあて、臨床検査システムへのコンピュータの導入について展望してみたいと思う。

注 臨床検査には、心電、脳波、レントゲン写真などの患者検査と、血清、血液、尿、組織標本などの検体検査がある。本稿で臨床検査といっているのは、後者の検体検査に限定して用いている。

2. 臨床検査室の自動化

臨床検査の多くは、20世紀になってからその技術が開発され、医師の診断、治療の助けとしてその価値の増大したのは特に最近の20年間に於いてである。しかし、検査室の仕事の負担は、米国では5年ごとに2倍といわれるほど急増し、さらに健康管理用としても増加してきている。このような検体検査件数の増加と、一方検査技師の不足が臨床検査の自動化の推進力といえる。やや古い統計であるが、昭和40年から44年までの4年間に検体検査の保険点数は、入院の場合で2.24倍、外来の場合で2.15倍になっているのに対し、その間の検査技師の増加は1.66倍にしか過ぎないとの政府管掌保険の報告もある。この差は当然自動化を推し進めることになる。このような検体検査件数の増加は単に年ごとに受検者が増加することによるばかりでなく、一人当たりの平均検査件数の急増にもよる。米国の調査では1961年に7件であったものが、1971年に14件、1975年には20件に達するといわれている。この数値は我国の2倍程度高い値である。もちろん自動化は、単に量的な処理量の向上だけでなく、医師の指示から検査結果の判明までの時間の短縮、診断精度の向上、転記ミスの減少、研究への情報の有効利用などのスタッフ活動面でも著しい効果がある。

このような自動化は、1957年の自動分析装置の技術開発から始まり、現在すべての化学検査の75%以上、血液学的検査の50%は自動化が可能といわれ、各種の自動分析装置も国産化されている。また、このような自動分析装置の導入は、80検体/日以上上の検体処理をする場合採算がとれるといわれており、日立の自動分析装置もこの数年間納入台数は急増してきている。また最近の自動分析装置は試料のピペッティング、試薬添加、かくはん、測定はもちろん、検体自動識別、データ処理、容器洗浄、容器乾燥の機能までもっており、今後遠沈、血清分離の自動化、データ処理のみならずプログラムコントロールも行うマイクロコンピュータ内蔵へと発展してゆくことは間違いないと思う。

しかし、臨床検査室全体の立場から見れば、自動分析装置にかからない手法もあり、検体の識別番号順による並べ、遠沈や血清分離の前処理、台帳の記入や患者別報告書の作成など、すべての作業の合理化を図る必要がある。図1は400形日立自動分析装置をもつ200検体/日の中規模

病院の作業分析をした例である。この場合、測定、データ処理、受付前処理その他の各部分がおおよそ3分の1ずつ工数がかかっていることがわかる。かくて、自動分析装置の導入の次の合理化手段として、データ処理部分の省力化を主体にミニ・コンピュータが導入されることになる。

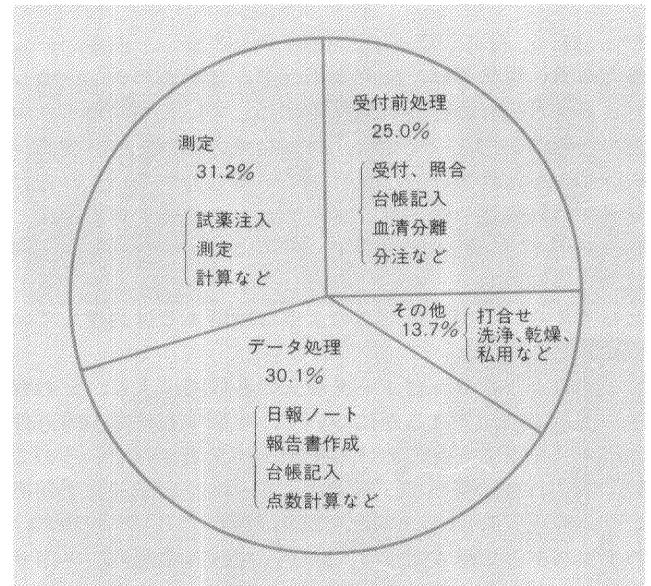


図1 臨床検査室の作業分析の一例

3. 臨床検査室へのコンピュータの導入

臨床検査室へのコンピュータの導入は、コンピュータを使用しない段階、データ収集だけの小システムの段階、検査室専用のサブシステムの段階、総合システムの段階、の4段階に分れる。データ収集だけの小システムは、何台かの自動分析装置の出力を演算し、補正した結果をタイプライターに出力するだけであり、コアメモリだけで処理できる内容である。しかし、この程度では事務的な処理の工数の低減は余り期待できないし、一方個々の自動分析装置がデータ処理機能をもつようになるので、今後発展するシステムとはいえない。

現在ミニ・コンピュータを導入した多くのシステムは、検査室専用のサブシステムの段階のものである。この段階のシステムでは、まず検査受付で依頼箋にある要求依頼料、患者氏名、患者識別番号、性別などの患者項目や検査項目をコンピュータに入力し、各検査技師の仕事手順を与える作業指示表をコンピュータが作成し、自動、半自動分析装置より自動的、また手法による結果はオペレータコンソールを通して、データをコンピュータに入力するものである。コンピュータは自動分析装置の検量線の設定、測定値から検体値への変換、精度管理、ベースラインの補正などを演算し、その結果を補助メモリ（磁気ドラム、磁気ディスク）の患者ファイルに格納する。要求によって患者ファイルからデータを取り出し、並べかえて患者別報告書、当日検査報告書、検査残一覧表、検査精度管理報告書などをタイプライターに打出すものである。

最後の総合システムは、各サブシステムと中央の大形コンピュータを結び、ハイラーキ（階級的）構成にしたも



のである。現状では、検査専用サブシステムのミニ・コンピュータが当日の検査処理を主体にしているのに対し、中央の大形コンピュータでは、検査結果の長期保存、検索、統計処理など仕事の分担を行っているものが多い。さらに発展すれば病院の他のサブシステムとの受付登録の流用、要求発生元での端末器の共用、さらにサブシステム間の情報の有効利用など、さらに融合した総合システムになることも考えられるが、まだこのような段階までは到達していない。

上記のようなコンピュータ導入の各段階により、どの程度の工数が削減できるかについて、年間検査件数100万件のボストン市立病院におけるデータが発表されているので、表1にこれを紹介する。同表によるとコンピュータを使用しない検査室の215人時間の工数に対し、データ収集だけの小システムの導入で173人時間、約20%の削減、専用サブシステムの導入で56人時間、74%の削減、総合システムの導入で46人時間、79%の削減になることを示している。

表1 ボストン市立病院（年間検査件数100万件）におけるシステム化段階に対するワークロードの推移分析

システム化段階 作業内容	コンピュータを使用しない検査室		データ収集だけの小システムの導入		専用サブシステムの導入		総合システムの導入	
	人	時間	人	時間	人	時間	人	時間
ワークリストの作成	2	1.5	2	1.5	0	0	0	0
自動検査に要する作業	10	5.5	5	5.5	5	5.5	5	5.5
半自動検査に要する作業	1	7.5	1	7.5	1*	7.5*	1*	7.5*
用手法検査に要する作業	1	4	1	4	1*	4*	1*	2*
ワークリストに検査結果を記入する作業	12	3.5	12	2.5	0	0	0	0
患者別ファイルの検索	3	2.5	3	2.5	0	0	0	0
検査報告書の作成	12	5	12	5	0	0	0	0
検査報告書のチェック	1	3	1	1	0	0	0	0
検査結果の相互関係の調査	3	2	3	2	0	0	0	0
検査結果の再ファイリング	3	2.5	3	2.5	0	0	0	0
検査報告書のワード毎の整理	1	0.75	1	0.75	1	0.75	0	0
電話問合せ	3	4	3	4	1	4	1	2
テレタイプ入力操作時間			0.2	0.5	2	2.5	2	0.2
コンピュータ操作時間			1	4	1	8	1	8
	215人時間		173人時間		56人時間		46人時間	

注 *新しい検査の出現により増加の可能性のあるもの

4. コンピュータの導入状況と今後の動向

わが国では、一般病院の自動化にコンピュータを導入する場合、中央に大形コンピュータを設置し、初めから総合システムをねらい、広く浅く実施してゆき、徐々に濃度を増してゆく行き方と、病院の各業務ごとにミニ・コンピュータを導入し、サブシステムごとに完成させてゆき、あとで総合システムに統合する行き方と2通りが行われている。

しかし、臨床検査室の自動化では、オンライン・リアルタイムの処理が要求されてきているため、中央の大形コンピュータで直接処理することはその効率を著しく下げることになる。このため、サブシステムにサテライト・コンピュータを置く構成をとってきている。また、性能／コストの向上したミニ・コンピュータの入手が容易になったこともあり、ミニ・コンピュータを使用したサブシステムを完成させ、その後で総合システムを積みあげてゆく行き方をとる傾向が強くなってきている。このことは、メーカー、商社関係へのアンケートによる集計からも明かである。すなわち、医療関係のミニ・コンピュータは1968年初めて導入されて以来、200%/年の率で増加し、1971年12月末46台を数え、その内の約半数近くが生化学を主体とした臨床検査の自動化に使用されていると推定されており、今後ますます臨床検査室へのミニ・コンピュータの導入による自動化が普及することを示している。

コンピュータ導入による経験はわれわれに多くの反省を与え、今後のよりよいシステムへの内容の充実へと発展してきている。しかし、その内容は、単にはなやかな面だけでなく、処理する検体数や検査ひん度によって適当な能力と規模をもつシステムを選ぶべきこと、システムの稼働率を高めることを重点に考えるべきこと、また変革を急ぐあまり在来の仕事手順に大きな変更を与えたり、また導入したために一部の人に負担が増すことなどがないように配慮すべきこと、誤りチェックシステムや故障対策についてあらかじめ考慮しておくべきこと、さらに能率を落している受付事務や前処理について研究の余地のあることなどを示している。

最後に、このようなシステムは実際に使用される医師、看護婦、技師、事務員の方々の積極的な姿勢と協力なしでは成功し得ないことは明かであり、今後のご協力をお願いする次第である。

高分解能質量スペクトル—安息香酸エステル類への応用

中山 充* 江口 鎮子** 林 修一***

1. はじめに

2年前, RMU-7L形日立二重収斂質量分析計に, 002形データ処理装置とMD-7050形準安定イオン検出装置とを付属させて, 本教室に設置した。われわれは, この装置を主に天然産有機化合物の構造研究に利用している。すでに, 屋久島産ヤクシマゴケ (*Isotachis japonica*) のn-ヘキサン抽出物から安息香酸ベンジル, 桂皮酸ベンジルおよび桂皮酸 β -フェニルエチルを確認し報告した¹⁾。今回, これらの芳香族カルボン酸エステルの確認に関連して, 8種類の安息香酸エステル (ベンジル, メチル, エチル, n-プロピル, iso-プロピル, n-ブチル, n-ヘキシル, フェニル) の質量スペクトルを測定し, その開裂様式について検討した。安息香酸エステル類の質量スペクトルについては, すでに多くの研究者によって検討されてはいるが²⁾, 上記の装置を利用することによって, 開裂に関してより容易に正確な知見を得ることができたので報告する。

2. 装置と試料

2.1 装 置

設置の高分解能質量分析計は, RMU-7L形二重収斂質量分析計に002形データ処理装置がオンラインシステムで連結されているので, 検出イオンの強度, m/e測定値, 計算値との誤差および元素組成を直接に打出することができる。また, MD-7050形準安定イオン検出装置は, 二重収斂装置の静電場と磁場との間に組込まれ, 電場電圧を変化させることによって高感度に準安定イオンを測定することができる。もち論, 高分解能質量スペクトルおよび準安定イオンの測定のために通常の質量スペクトルが必要なので, このためにはRMS-4形日立単収斂質量分析計を利用した。

測定条件は次のとおりである。

イオン加速電圧	1.5kV(RMS-4)
	3.6kV (RMU-7L)
イオン化電圧	80eV (RMS-4)
	70eV (RMU-7L)
全放射電流	80 μ A
試料加熱温度	200 $^{\circ}$ C

2.2 試 料

市販の一級試薬を, さらに適当な方法を用いて, TLC, GC, IR, NMRなどで不純物を検知しない程度にまで精製して使用した。

3. 結果と考察

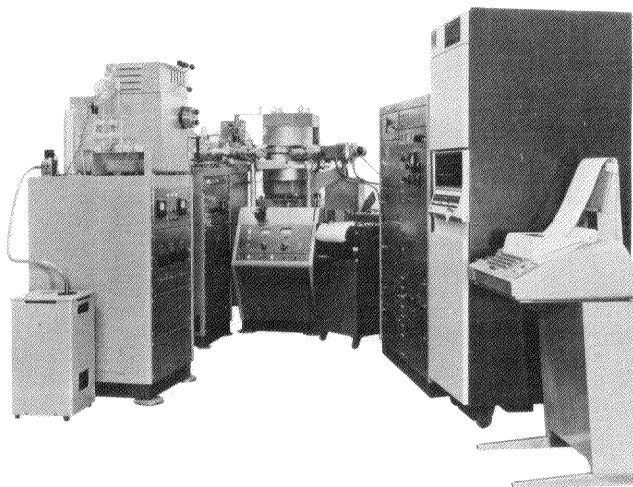
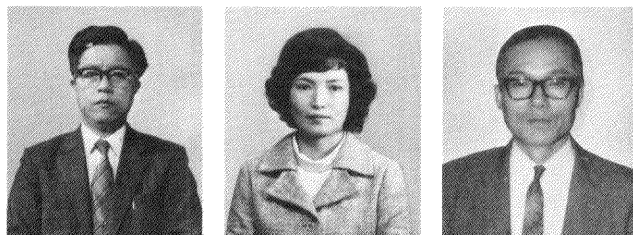
3.1 安息香酸ベンジルの質量スペクトル****

安息香酸ベンジルの通常の質量スペクトルおよびデータ処理装置で打出された主要ピークの元素組成表は, 図1および表1に示すとおりである。

* 広島大学理学部 助教授 理博・農博

** 広島大学理学部

*** 広島大学理学部 教授 理博



RMU-7L形 日立二重収斂質量分析計
(002形データ処理装置およびMD-7050形 準安定イオン検出装置付き)

図1および表1から, 安息香酸ベンジルの質量スペクトルでは, 分子イオン (m/e 212: $C_{14}H_{12}O_2$) から質量数107 (C_7H_7O) が脱離した m/e 105 (C_7H_5O) イオンが基準ピークとなり, 安息香酸エステル類に共通な m/e 77 (C_6H_5), 51 (C_4H_3) およびアルコール部分の開裂に帰せられている m/e 91 (C_7H_7), 65 (C_6H_5) などのイオンが顕著に現われている。さらに, 分子イオンから質量数18 (H_2O) が脱離した m/e 194 ($C_{14}H_{10}O$) および質量数45 (CHO_2) が脱離した m/e 167 ($C_{13}H_{11}$) イオンも明確に認められる。

RMS-4形 単収斂質量分析計を高感度に作動させて質量スペクトルを測定したところ, m/e 177.5, 56.5, 46.5の

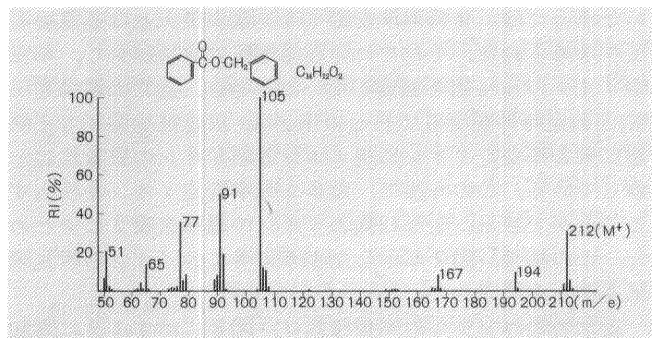


図1 安息香酸ベンジルの質量スペクトル (RMS-4)



表1 安息香酸ベンジルの元素組成表

Sample: Benzyl Benzoate
Element-Table

No.	INT.	M/E (OBS.)	ER. (MU)	ELEMENTS
21	3	50.0151	-0.5	C4 H2
23	11	51.0225	-0.8	C4 H3
24	1	52.0294	-1.8	C4 H4
25	0	57.0706	0.3	C4 H9
26	0	60.0204	-0.6	C2 H4 O2
28	0	62.0157	0.1	C5 H2
29	3	63.0233	-0.1	C5 H3
31	11	65.0398	0.7	C5 H5
32	0	66.0401	-2.2	C4 C+1 H5
36	0	75.0229	-0.5	C6 H3
37	2	76.0333	2.1	C6 H4
38	24	77.0405	1.4	C6 H5
39	2	78.0471	0.2	C6 H6
40	2	79.0559	1.2	C6 H7
46	3	89.0409	1.8	C7 H5
47	7	90.0481	1.1	C7 H6
48	45	91.0566	1.9	C7 H7
49	2	92.0596	1.5	C6 C+1 H7
			-2.9	C7 H8
52	0	95.0843	-1.7	C7 H11
57	0	104.0231	-3.0	C7 H4 O1
58	0	104.0283	2.1	C7 H4 O1
60	100	105.0335	-0.5	C7 H5 O1
61	7	106.0372	-0.1	C6 C+1 H5 O1
63	7	107.0476	-1.9	C7 H7 O1
64	0	107.0820	-3.9	C8 H11
87	0	165.0717	1.4	C13 H9
88	0	166.0763	-1.8	C13 H10
89	3	167.0848	-1.1	C13 H11
91	0	168.0936	-0.1	C13 H12
99	0	186.0649	-3.0	C12 H10 O2
103	4	194.0765	3.4	C14 H10 O1
104	0	195.0798	3.3	C13 C+1 H10 O1
			-1.1	C14 H11 O1
110	27	212.0831	-0.5	C14 H12 O2
112	2	213.0874	0.4	C13 C+1 H12 O2

Hitachi Data Processing System HI-RES. MASS SYSTEM

Place : Hiroshima University

Operator : S. Eguchi

Ion. V : 70 V

Temp. : 200°C

Date : 29 Sep. 1971

Sample : Benzyl Benzoate

表2 安息香酸ベンジルの準安定イオン

γ (E/E ₀)	m* (実測値)	遷移	m* (計算値)
0.9890	89	C ₇ H ₇ ⁺ → C ₇ H ₆ + H	89.0
0.9867	76	C ₆ H ₆ ⁺ → C ₆ H ₅ + H	76.0
	88	C ₇ H ₈ ⁺ → C ₇ H ₇ + H	88.0
0.9796	50	C ₄ H ₄ ⁺ → C ₄ H ₂ + H ₂	48.1
	62	C ₅ H ₅ ⁺ → C ₅ H ₃ + H ₂	61.1
	103	C ₇ H ₇ O ₁ ⁺ → C ₇ H ₅ O ₁ + H ₂	103.0
0.9150	177	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ ⁺ → C ₁₄ H ₁₀ O ₁ + H ₂ O	177.5
0.7877	132	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ ⁺ → C ₁₃ H ₁₁ + CHO ₂	131.6
0.7335	56	C ₇ H ₅ O ₁ ⁺ → C ₆ H ₅ + CO	56.5
0.7115	46	C ₇ H ₇ ⁺ → C ₅ H ₅ + C ₂ H ₂	46.4
0.6616	34	C ₆ H ₅ ⁺ → C ₄ H ₃ + C ₂ H ₂	33.8
0.4958	52	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ ⁺ → C ₇ H ₅ O ₁ + C ₇ H ₇ O ₁	52.0

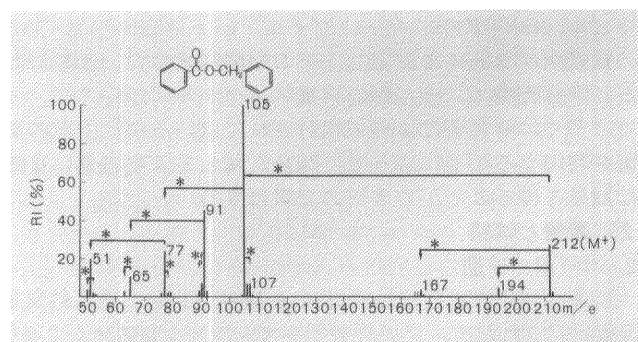


図2 安息香酸ベンジルの質量スペクトル (RMU-7L) と準安定イオン

から準安定イオン (m*177.5と131.6) とともに m/e 194 と m/e 167 のイオンを観測した。これらのイオンは、分子イオンから H₂O および CHO₂ の脱離したもので、詳細な開裂様式は現時点では想像の域を出ないので図3のように示した。これらの開裂、特に m/e 194 のイオンの生成様式は、後述のように多くのエステル類にも観測されるので今後の研究課題であろう。

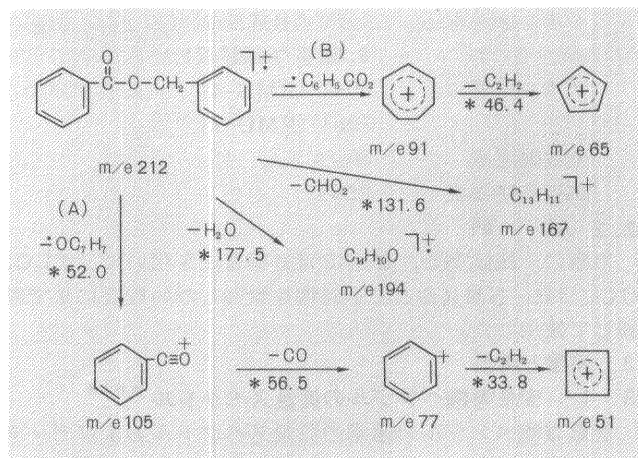


図3 安息香酸ベンジルの開裂様式

3 個の準安定イオンを検出できた。これらは、それぞれ m/e 212→194, m/e 105→77, m/e 91→65 の遷移に帰せられる。一方、MD-7050 形 準安定イオン検出装置を用いた場合には、9 個の準安定イオン量が最大となる電場電圧が求められた。それぞれの電場電圧で磁場掃引し、準安定イオンの m/e 値を測定した。この場合、通常の電場電圧 E₀ と測定時の電場電圧 E との比 γ は、設定電場電圧で正軌道に乗る準安定イオンの親イオンと娘イオンの質量比に一致している。この方法で、数多くの準安定イオンを検出することができた。主な12個のイオンの遷移を表2にまとめた。この結果、図2に示したように多くのイオンの相互関係を明らかにできた。

安息香酸ベンジルの開裂様式は、図3に示すように既知の経路 (A), (B) を確認した。新たに分子イオン m/e 212

3. 2 安息香酸エステル類の質量スペクトル

7 種類の安息香酸エステル (メチル, エチル, n-プロピ



ル, iso-プロピル, n-ブチル, n-ヘキシル, フェニル) の質量スペクトルを, 前節の安息香酸ベンジルの場合と同様に, 高分解能質量スペクトルおよび準安定イオンを測定して, 開裂様式を検討した。そのうち, メチル, n-ブチルおよびn-ヘキシル安息香酸エステルの元素組成を表3~5に示した。

これら安息香酸エステルにおける共通イオン [m/e 105, (C₇H₇O), m/e 77 (C₆H₅), m/e 51 (C₄H₃)] と特長的なイオン [m/e 123 (C₇H₇O₂), m/e 122 (C₇H₆O₂)] の相対強度を RMS-4 形 質量分析計で測定したスペクトルから求

め, 表6にまとめた。

安息香酸エステル類では, 分子イオンからアルコキシラジカルが脱離した M-OR イオン (m/e 105, C₇H₅O₁) が常に基準ピークである。m/e 105 から一酸化炭素が脱離した m/e 77 (C₆H₅), これからさらにアセチレンが脱離した m/e 51 (C₄H₃) イオンなどが共通に見られる。この開裂経路は全試料について準安定イオンの測定により支持され, 安息香酸エステルの主な開裂様式は同一であることを示している。

しかし, これらの各イオンは, 分子イオンと同様に, ア

表3 安息香酸メチルの元素組成表

Sample: Methyl Benzoate						
Element-Table						
NO.	INT.	M/E (OBS.)	ER. (MU)	ELEMENTS		
16	2	31.0180	-0.3	C1	H3	O1
17	2	31.9891	-0.6	O2		
20	0	37.0083	0.5	C3	H1	
21	1	38.0155	-0.1	C3	H2	
22	2	39.0250	1.6	C3	H3	
23	0	41.0399	0.8	C3	H5	
26	1	43.9907	0.9	C1	O2	
29	9	50.0161	0.5	C4	H2	
31	18	51.0234	0.0	C4	H3	
32	0	52.0280	1.2	C3	O+1	H3
33	0	53.0045	1.7	C3	H1	O1
34	0	55.0546	-0.0	C4	H7	
35	0	56.0608	-1.7	C4	H8	
38	0	62.0145	-1.1	C5	H2	
39	0	63.0260	2.6	C5	H3	
41	0	64.0329	1.6	C5	H4	
50	1	74.0155	-0.0	C6	H2	
52	1	75.0254	2.0	C6	H3	
53	3	76.0320	0.7	C6	H4	
55	47	77.0399	0.8	C6	H5	
56	4	78.0441	1.7	C5	O+1	H5
64	0	91.0549	0.1	C7	H7	
65	0	92.0290	2.8	C6	H4	O1
66	0	92.0623	-0.2	C7	H8	
79	100	105.0324	-1.5	C7	H5	O1
80	6	106.0376	0.3	C6	O+1	H5 O1
100	1	135.0450	0.4	C8	H7	O2
102	37	136.0524	0.0	C8	H8	O2
105	2	137.0559	0.1	C7	O+1	H8 O2

Hitachi Data Processing System
Hi-Res. Mass System
Place : Hiroshima University
Operator : S. Eguchi
Ion. V : 70 V
Temp. : 200 °C
Date : 11 Nov. 1971
Sample : Methyl Benzoate

表4 安息香酸n-ブチルの元素組成表

Sample: n-Butyl Benzoate						
Element-Table						
NO.	INT.	M/E (OBS.)	ER. (MU)	ELEMENTS		
13	0	31.0176	-0.7	C1	H3	O1
14	1	31.9893	-0.4	O2		
16	2	39.0246	1.1	C3	H3	
17	6	41.0395	0.4	C3	H5	
19	0	43.0191	0.8	C2	H3	O1
20	0	43.0541	-0.6	C3	H7	
21	0	43.9912	1.4	C1	O2	
22	6	50.0153	-0.3	C4	H2	
24	14	51.0240	0.5	C4	H3	
25	0	52.0303	-0.9	C4	H4	
26	3	55.0543	-0.4	C4	H7	
27	26	56.0630	0.5	C4	H8	
33	1	73.0649	-0.3	C4	H9	O1
36	0	75.0229	-0.5	C6	H3	
37	2	76.0310	-0.2	C6	H4	
38	42	77.0400	0.9	C6	H5	
39	2	78.0435	1.0	C5	O+1	H5
40	5	79.0555	0.8	C6	H7	
43	0	91.0563	1.6	C7	H7	
50	100	105.0345	0.5	C7	H5	O1
51	8	106.0378	0.4	C6	O+1	H5 O1
52	0	107.0428	2.1	C5	O+2	H5 O1
59	20	122.0355	-1.1	C7	H6	O2
60	87	123.0431	-1.4	C7	H7	O2
61	4	124.0479	0.0	C6	O+1	H7 O2
66	1	135.0417	-2.7	C8	H7	O2
80	4	178.1005	1.2	C11	H14	O2
81	0	179.1014	-1.2	C10	O+1	H14 O2

Hitachi Data Processing System
Hi-Res. Mass System
Place : Hiroshima University
Operator : S. Eguchi
Ion. V : 70 V
Temp. : 200 °C
Date : 12 Nov. 1971
Sample : n-Butyl Benzoate

表5 安息香酸n-ヘキシルの元素組成表

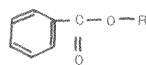
Sample: n-Hexyl Benzoate						
Element-Table						
NO.	INT.	M/E (OBS.)	ER. (MU)	ELEMENTS		
23	2	50.0154	-0.2	C4	H2	
25	8	51.0237	0.3	C4	H3	
28	1	53.0393	0.2	C4	H5	
29	0	54.0487	1.7	C4	H6	
30	31	55.0550	0.2	C4	H7	
31	50	56.0635	0.9	C4	H8	
33	11	57.0701	-0.2	C4	H9	
34	0	58.0398	-1.9	C3	H6	O1
35	1	59.0514	1.8	C3	H7	O1
41	17	69.0697	-0.6	C5	H9	
44	0	71.0863	0.3	C5	H11	
45	0	73.0647	-0.5	C4	H9	O1
46	0	74.0131	-2.5	C6	H2	
47	1	74.0711	-1.9	C4	H10	O1
48	0	75.0223	-1.0	C6	H3	
49	2	76.0308	-0.4	C6	H4	
50	45	77.0383	-0.7	C6	H5	
51	1	78.0436	1.1	C5	O+1	H5
52	3	79.0543	-0.4	C6	H7	
54	6	83.0849	-1.1	C6	H11	
55	31	84.0925	-1.3	C6	H12	
56	32	85.1001	-1.5	C6	H13	
57	0	86.1057	0.7	C5	O+1	H13
61	0	95.0884	2.4	C7	H11	
63	0	98.1086	-0.8	C7	H14	
68	100	105.0357	1.7	C7	H5	O1
69	8	106.0371	-0.2	C6	O+1	H5 O1
71	0	107.0508	1.2	C7	H7	O1
76	16	122.0366	-0.0	C7	H6	O2
77	95	123.0446	0.0	C7	H7	O2
78	7	124.0466	-1.2	C6	O+1	H7 O2
81	1	129.1299	2.0	C8	H17	O1
92	1	163.0762	0.3	C10	H11	O2
97	3	186.0692	1.2	C12	H10	O2
101	2	206.1314	0.9	C13	H18	O2

Hitachi Data Processing System
Hi-Res. Mass System
Place : Hiroshima University
Operator : S. Eguchi
Ion. V : 70 V
Temp. : 200 °C
Date : 12 Nov. 1971
Sample : n-Hexyl Benzoate

表6 安息香酸エステル類における主なピークの相対強度

	R							
	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH<CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
M ⁺	33	16	2	9	1	Tr*	4	30
m/e 105 (C ₇ H ₅ O ₁)	100	100	100	100	100	100	100	100
m/e 77 (C ₆ H ₅)	65	50	47	43	41	37	45	36
m/e 51 (C ₄ H ₃)	30	20	20	22	20	17	17	21
m/e 122 (C ₇ H ₆ O ₂)	0	26	22	16	20	17	0	Tr
m/e 123 (C ₇ H ₇ O ₂)	0	0	35	24	88	96	0	0

注 *Tr: 痕跡



ルコール部分が增大するにつれてその相対強度は減少した。

また, アルコール部分のβ位以上に水素のある安息香酸エステル類では, 図4に示すようにβ位の水素が転移した m/e 122 (C₇H₆O₂) イオンとさらに離れた水素の転移によって生じる m/e 123 (C₇H₇O₂) のイオンの生成とが見られる。これらの転移過程は, すでに重水素化法によって明らかにされている³⁾。この m/e 122 と 123 のイオンは, エステルのアルコール部分の大きさにより変化する特徴的なイ

オンで、特に m/e 123 のイオンはアルコール部が増大するにつれて相対強度が顕著に増加する。

なお、安息香酸ベンジルにおいて見られた $M-H_2O$ および $M-C$ HO_2 イオンも、小さいながらこれらのエステル類で準安定イオンとともに観測された。

4. おわりに

安息香酸エステル類の質量スペクトルから導かれた幾つかの結果をまとめた。これらの結果は、今後この種の化合物の判定に利用できるものと思われる。

質量分析機器の進歩に伴い元素組成表や数多くの準安定イオンを従来の機器に比較して容易に、しかも正確に測定できるようになった。この結果、各化合物の開裂様式の考察は従来よりはるかに容易となり、今後ますます質量スペクトルを用いての有機化合物の構造研究に利用されるものと期待される。

***われわれと同時に Beynon らによっても同様な報告があった (Beynon, J. H. et al., :Org. Mass Spectrum,

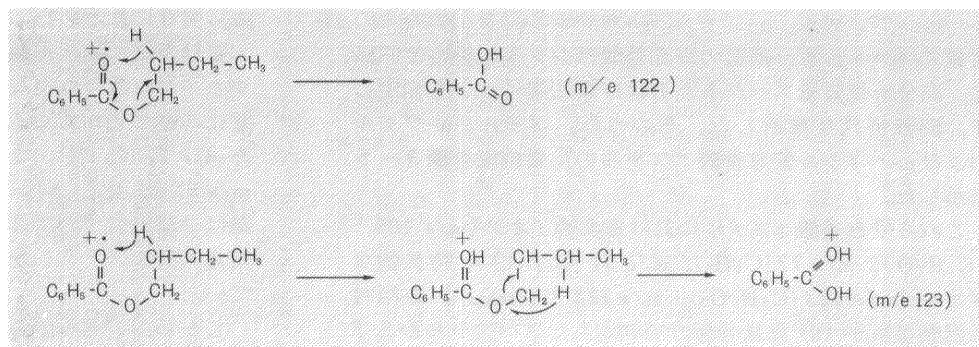


図4 安息香酸 n -ブチルの開裂様式 (一部)

6, 863 (1972)

参考文献

- 1) MATSUO, A., NAKAYAMA, M. & HAYASHI, S.: *Z. Naturforsch.*, **26b**, 1023 (1971)
- 2) BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C. & WILLIAMS, D. H.: "Mass Spectrometry of Organic Compounds" P 197 (1967) (Holden-Day, Inc.)
- 3) DJERASSI, C. & FENSELAU, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5756 (1965)

U.D.C. 543.51+543.544]:547.3.022
577.176.3/.5:595.78

ガスクロマトグラフ/質量分析計による性フェロモンの研究

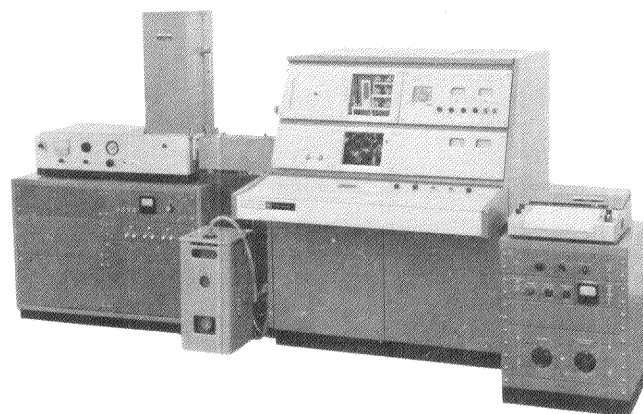
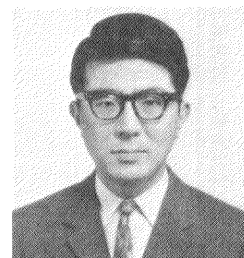
1. 昆虫の性フェロモンとその化学構造

夜道ですれちがった若い女性の香りが男心に妙なる余韻を残したり、タクシーに乗ったとき、残り香で前の乗客は若い女だったと感じるのは私だけではないだろう。もっともうぶな私には、化粧の匂いと女性それ自体の匂いの区別はつかないが、昆虫の雄は、現在のどんなエレクトロニクスの技術も及ばない触角という *biodetector* のおかげで、数キロメートルも遠方からでも花嫁となるべき雌の香りを感受し、飛来するのである。このように、ある生物個体が自分の体外に分泌し、同種の第二の生物個体に受容されて、生殖、防御、食餌その他一定の行動を誘発する化学物質をフェロモンと呼び、そのうち特に生殖行動に関係するものを性フェロモンと呼んでいる。このように、生物の分泌する化学物質がその生活に決定的な役割を演じていることは、昆虫だけでなく、微生物から脊椎動物まで広く知られており、最近では猿にまで性フェロモンがあることがわっている¹⁾。

では、これまで最も研究が進んでいる昆虫の性フェロモンとはどんな化学物質なのかを考えてみよう。成虫になった蝶や蛾は美しい翅をひろげて花から花へと飛行しているが、彼らの最後のつとめは種族保存である。ただ飛びかうだけでは蝶や蛾の雄と雌とが出会う確率は少ないが、雌の尾端の側胞と呼ぶ袋から揮散する微量の化学物質(性誘引物質または性フェロモン)の助けをかりて、雄がその香りを感じ、雌のもとへ飛来する。そして一連の求愛行動の

後に交尾を完了し、種族保存の目的を達成するのである。この性フェロモンの保有量は雌1匹あたり約 10^{-12} g と考えられているが、 10^{-12} g でも雄を誘引するという、きわめて活性の高い物質である。このように、微量の化学物質が昆虫の社会生活に決定的な役割を演じ

上野民夫*



K53形 日立ガスクロマトグラフ+RMS-4形 日立質量分析計

ているという自然のしくみは、まったく驚くべきことである。表1にこれまで単離、構造決定された蛾類の性フェロモンを示したが、鱗翅目では不飽和脂肪族アルコールまた

* 京都大学 農学部 農薬研究施設、農博

はそのエステルが多いようである。

表1 化学構造が決定された鱗翅目蛾類昆虫の性フェロモン

昆 虫 名	化 学 構 造
カイコ Bombyx mori	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$
マイマイガ Porthetria dispar	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_3$
ワタアカミムシ Pectinophora gossypiella	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAc}$
イラクサキンウババ Trichoplusia ni	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OAc}$
シロナヤガの類 Spodoptera frugiperda	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OAc}$
ナシヒメシバ Grapholitha molesta	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OAc}$
ハマキガの類 Argyrotaenia velutinana	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OAc}$
ハマキガの類 Choristoneura rosaceana	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OAc}$
ヒメハマキの類 Argyroplea leucotreta	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OAc}$
アノメイガ Ostrinia nubilalis	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OAc}$
ヤガの類 Prodenia eridania	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OAc}$
ハチミツガ (雄分泌) Galleria mellonella	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$
スジマダラメイガ Cadra cautella	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OAc}$
ノシメマダラメイガ Plodia interpunctella	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OAc}$
スジコナマダラメイガ Anagasta kuehniella	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OAc}$

2. 従来の化学構造の決定法

このように保有量が少なく、しかも活性の高い物質を単離し、その化学構造を研究するには種々の困難がつきまとうことは当然であるが、Butenandt がカイコ蛾の性フェロモンの構造を決定して以来、表1に示したようにすでに十数種の蛾類の性フェロモンの構造が明らかにされている。

次にその構造決定の一例として、重要な貯穀害虫であるスジマダラメイガの場合を紹介する。京大農学部 農薬研究施設の桑原、深海らは120万頭の未交尾の雌から6.1mgの純化した性フェロモンを得て、以下に示すように種々のマイクロ反応を駆使し、生物検定によりその活性を調べて性フェロモンの官能基を推定した²⁾。

二重結合の存在……臭素を付加すれば活性が消失するが、それを脱臭素化すれば再び活性が回復する。また、接触還元により失活し、myristyl acetate を与える。

エステル結合の存在……希アルカリにより加水分解して消失した活性は、アセチル化すれば回復する。またLiAlH₄で還元すると失活するが、NaBH₄では活性は保持される。

ケトンおよびアルデヒド基の存在しないこと……2,4-dinitrophenyl hydrazine と反応させても活性は保持される。

水酸基の存在しないこと……アセチル化しても活性は保持される。

カルボキシル基の存在しないこと……diazomethane でメチル化しても活性は保持される。

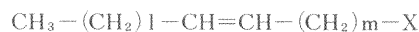
以上の知見から、本物質は炭素数14の不飽和脂肪族アルコールのアセテートと考えられるが、さらにMSより分子量252から不飽和度は3で、C₁₆H₂₈O₂の分子式から2個の炭素二重結合が存在すると考えられるので、それらの位置を決定するためにオゾン分解を行い、ω-acetoxynonan

を得た。この結果とNMRの結果、(−CH=CH− 4H, τ: 4.57 −CH=CH−CH₂−CH=CH− 2H, τ: 7.27 −OCOCH₃ 3H, τ: 7.97 CH₃−CH=CH− 3H, τ: 8.35)を考慮して、本物質の構造を9,12-tetradecadienyl acetateと結論した。しかし、その幾何学的配置は、可能な4つの異性体のすべてを合成し、生物検定ならびにIR, NMR スペクトルを同定することにより決定した。

これまでの性フェロモンの化学構造の決定をふりかえってみると、常に昆虫の大量飼育が行われている。しかし、このような大量飼育にはばく大な労力と日数が必要であり、できれば飼育数を少なくしてγ単位で構造研究できることが望ましい。以下その可能性と問題点について記述する。

3. MSによる化学構造研究とその問題点

表1に示したように、これまでに決定された蛾類の性フェロモンの化学構造は、マイマイガ、ワタアカミムシ、ハチミツガを除けば一般に次のような比較的簡単な化学構造をもっている。



X: OAc または OH

しかし、この構造を最も特長づける二重結合の位置については、NMRもIRもそれほど有益な情報を与えてくれない。しかも、純化して得られる試料が非常に少なく、適度の揮発性を有している性フェロモンの研究では、GCやMSは非常に魅力的な分析手段である。しかし、上記の化合物の質量スペクトルは末端官能基について若干の情報を与えるだけで、次に示すような分解反応中での二重結合の異性化のために問題となる二重結合の位置については何ら情報は得られない。二重結合位置の異なる異性体は、すでによく知られているように、同一質量スペクトルを与える(図1)。

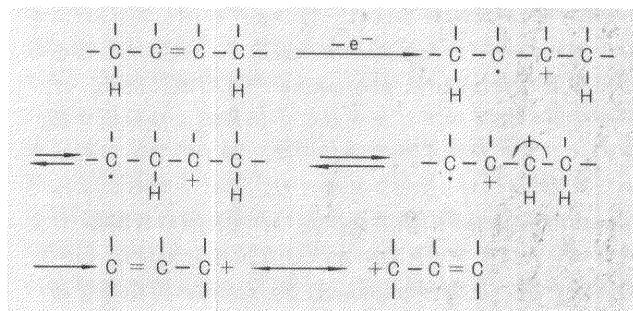


図1 電子衝撃反応における二重結合の移動

そのため、もとの化合物の二重結合位置を局在化させるために適当な誘導体に導き、質量スペクトルを測定しなければならない。このようなことは、すでに多数の不飽和脂肪酸の構造研究に際して多くの報告があり、われわれの研究室でもそれにならっていると試みている。以下、順を追って二重結合位置の決定法について述べる。

3.1 オゾン分解

マイマイガの性フェロモンの構造を決定したBerozaらは、われわれ質量分析をやっているものにはなじみのTesla coilを使って独自のマイクロオゾン分解装置を考案した(図2)。反応管に試料25γを100μlの二硫化炭素に溶解して入れ、



3. 2 cis-glycol の TMS誘導体

図3 オゾン分解生成物のマススペクトル

$$\begin{array}{c}
 \text{D} \swarrow \quad \nwarrow \text{C} \qquad\qquad \text{TMSO} \qquad\qquad \text{B} \swarrow \quad \nwarrow \text{A} \\
 | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad | \\
 \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{\underline{l}}-\text{CH}-\text{CH}^--(\text{CH}_2)_{\underline{m}}-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{\underline{n}}-\text{X} \\
 | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad | \\
 \text{OTMS} \qquad\qquad\qquad \text{OTMS} \\
 \longleftarrow \text{E} \longrightarrow
 \end{array}$$

- ## 10 HITACHI

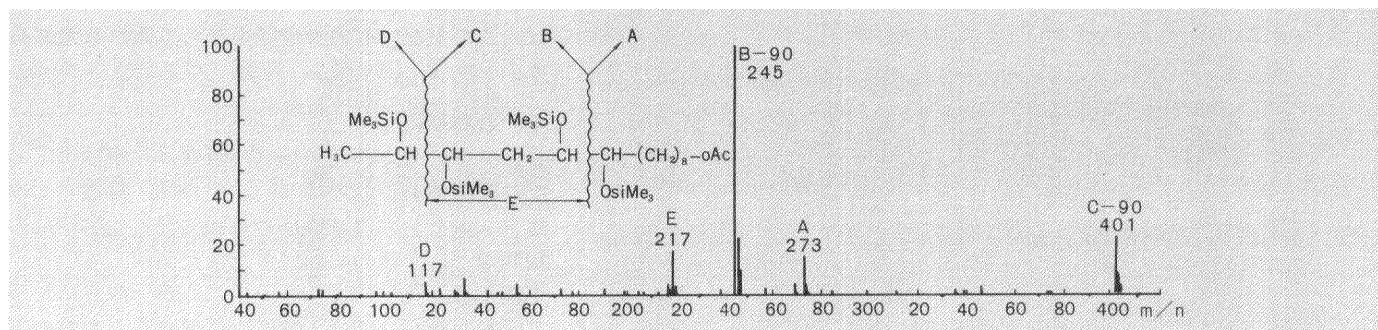


図4 テトラTMS誘導体のマススペクトル

表2 主なピークとその帰属の可能性

		5%	16%	100%	18%	22%
		117	217	245	273	401
A	$14n+161$	—	($n=4$)	($n=6$)	$n=8$	—
B	$14(l+m)+321$	—	—	—	—	—
B-90	$14(l+m)+231$	—	—	$l+m=1$	($l+m=3$)	—
C	$14(m+n)+365$	—	—	—	—	—
C-90	$14(m+n)+275$	—	—	—	—	$m+n=9$
D	$14l+117$	$l=0$	—	—	—	—
E	$14m+203$	—	$m=1$	($m=3$)	($m=5$)	—

しかも、B-90とC-90は安定度が高く、一般に大きなピークが得られるが、これらはSi原子を2個含むので特長的な同位体ピークを伴うため容易に識別される。したがって、前述のRöllerらのMS(図4)に本法を用いて解析すれば次のようになる。表2に示したように一応すべての組合せを考え、 l, m, n が自然数であることを考慮して対応するピークを考える。 m/e 245と m/e 401はSi原子を2個含む場合の特長ある同位体ピークを伴う。したがって、 m/e 245はB-90($l+m=1$)に対応し、 m/e 401はC-90($m+n=9$)に対応する。 m/e 117はD($l=0$)に対応するので、 $l+m=1$ より $m=1$ で $n=8$ となる。このことから、もとの化合物は $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_8\text{-OAc}$ と結論される。

二重結合が1つの場合は、A, Dの2つのピークについてだけ考慮すればよいので、さらに簡単である。オゾン分解では同定が困難であったアセトアルデヒドやグリオキザルに基く二重結合位置が一義的に決定できることや、triphenylphosphineなどのバックグラウンドが関与しないことは本法の大きな利点である。また、性フェロモンの純化が不十分で若干の不純物を含むが、GLC上でmainピークを与えるような場合ならば、その構造の決定はそれほど困難ではない。

3.3 その他の方法と二重結合の幾何学的配置の問題

Ryhaeらは、不飽和脂肪酸をcis酸化して得られる polyhydroxy 化合物を、箱守の方法でメチル化して得られるメチルエーテルのMSを考察した結果、この場合も推定される分解パターンから誘導した式と各フラグメントがよく対応し、簡単な算術計算により、もとの化合物の二重結合位置を推定できることを示している⁶⁾。したがって、TMS誘導体の場合と同様、本法も性フェロモンの二重結合位置の決定に利用できると考えられる。また、二重結合を過酸でエポキシ化し、そのMSを解析して、もとの二重結合位置を決定できる⁷⁾。しかし、いまだに二重結合を2個含む場

合のデータがないので、その利用価値は今後の研究にまたなければならない。

以上に述べたように、性フェロモンの二重結合位置は、GCやMSを用いて γ 単位で容易に決定できる。しかし、さらに大きな問題は、二重結合の幾何配位を少量の試料でいかにして決めるかである。これまで性フェロモンの構造を決めてきた多くの研究者も、NMR, IRの知見をもとにその推定を行ってきたが、最後の決め手は、可能な異性体をすべて合成し、その生物活性を比較することによってこの幾何配置の問題を解決している。たとえば、スジマダラメイガをはじめマダラメイガ類では、表3に示すように、4つの異性体のうちcis-9, trans-12体が最も活性が高くIR, NMRスペクトルとGolayカラムでのGLC保持時間も、cis-9, trans-12体が天然より単離したものと完全に一致する。二重結合が1個で試料が十分にあれば、NMRのJ値とIRのtrans結合の特性吸収帯からその幾何学的配置を推定することはさほど困難ではないだろう。しかし、二重結合が2個あり、しかもcis結合とtrans結合の両方が存在する場合、NMRスペクトルから直ちにその位置を結論することは困難である。しかも、今後 γ 単位で構造研究を進めるためには、MSにおいて、これらの異性体の開裂パターンがある規則性をもって異なることが必要となる。一般に、MSでは異性体は同一開裂パターンを与えるといわれるとおり、これまで述べたTMS, Me, epoxideらの誘導体では、たとえもとの幾何学的配置が違って、それぞれ同一パターンを与える。しかし、McCloskyらの考察した例では、methyloleate(cis体)とelaidate(trans体)をcis酸化後、isopropylidene化して得られるerythro形とthreo形のisopropylidene化合物では、20eVで測定すればそのフラグメントの相対強度は異なり、図5に示すように(D)と(C)のピークは強度が反転する⁸⁾。これらのフラグメントは次に示す反応で生成するが、問題となる m/e 281(C)は m/e 313(B)のメチルエステル部からメタノールが脱離して生成する。したがって、性フェロモンの場合のように、アルコールのアセテートでも同様のことが観察されるとは限らな

表3 マダラメイガ性フェロモン幾何異性体の誘引性 (mg/ml)

供試雄	供試異性体			
	cis-9 cis-12	cis-9 trans-12	trans-9 cis-12	trans-9 trans-9
スジマダラメイガ	10^{-9}	10^{-11}	10^{-9}	10^0
ノシマダラメイガ	10^{-4}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-2}
スジコナマダラメイガ	10^{-3}	10^{-10}	10^{-4}	10^{-2}

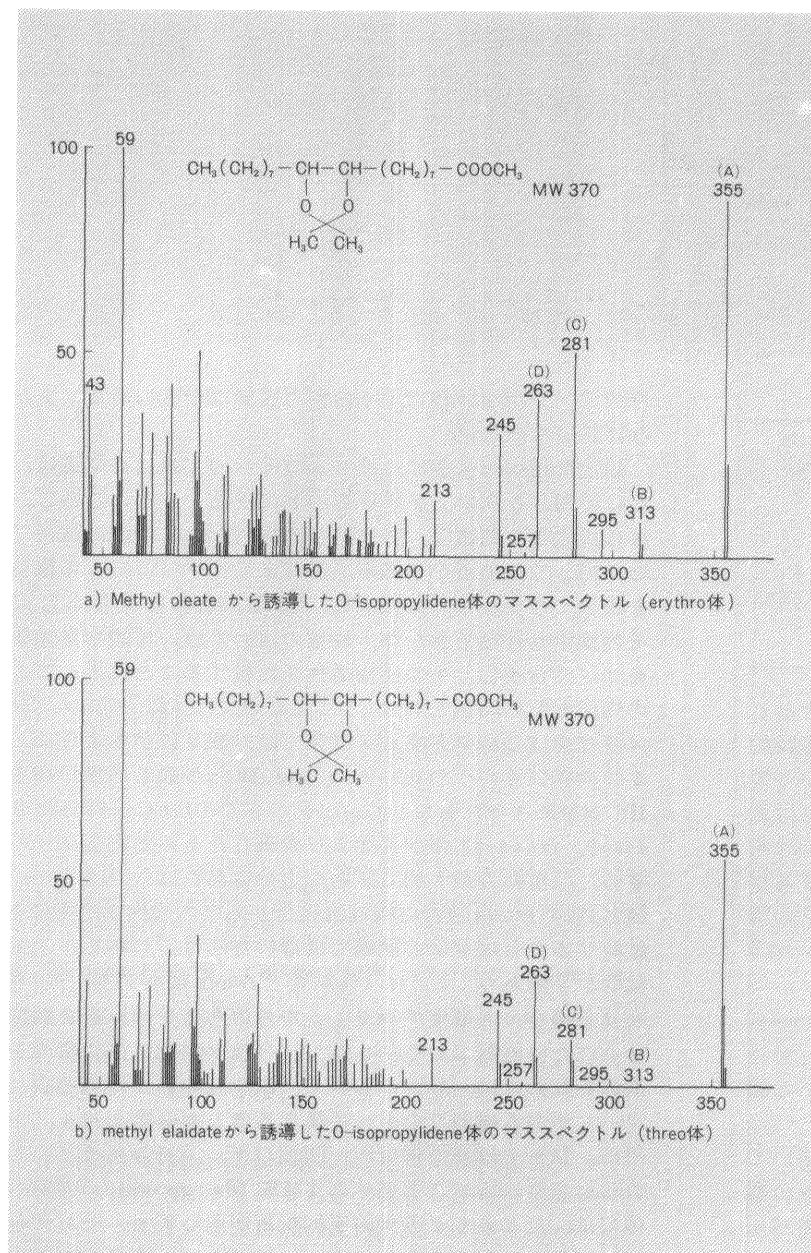


図 5

いが、多数の化合物について規則性が観測されれば、この上ない有力な情報を与えてくれるであろう。

4. おわりに

性フェロモンの化学構造の研究は、構造決定にだけ問題があるのではない。生合成、自然界での性フェロモンの消滅機構や生物活性と化学構造の相関など、今後の問題はまだまだ山積している。本稿では、化学構造についてごく狭い観点にたって記載したが、性フェロモンに興味をおもちの方は最近の2つの総説を参考にされれば、今後の問題点についてもっと理解していただけると思う⁹⁾。

参考文献

- 1) MICHAEL, R. P., KEVERNE, E. B. & BONSALE, R. W. *Science*, **172**, 964 (1971)
- 2) KUWAHARA, Y., KITAMURA, C., TAKAHASHI, S., HARA, H., ISHII, S. & FUKAMI, H.: *ibid*, **171**, 801 (1971)
- 3) BEROZA, M. & BIERL, B. A.: *Anal. Chem.*, **39**, 1131 (1967)
- 4) CAPELLA, P. & ZORZUT, C. M.: *ibid*, **40**, 1458 (1968)
- 5) MURAWSKI, U., EGGE, H & ZILLIKEN, F.: *Z. Naturforsch.*, **266**, 1241 (1971)
- 6) DAHM, K. H., RICHTER, I., MEYER, D. & RÖLLER, H.: *Life Science*, **10**, 531 (1971)
- 7) NIEHAUS, W. G. Jr. & RYHAGE, R.: *Tetrahedron Letters*, **49**, 5021 (1967)
- 8) NIEHAUS, W. G. Jr. & RYHAGE, R.: *Anal. Chem.*, **40**, 1840 (1968)
- 9) APLIN, R. T. & COLES, L.: *Chem. Comm.*, 858 (1967)
- 10) McCLOSKEY, J. A. & McCLELLAND, M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5090 (1965)
- 11) 石井象二郎: 現代化学, 1971. 12月. 16
- 12) 深海 浩: 化学と生物, Vol 9, No. 6, 350 (1971)

U.D.C. 57.086.3:621.385.833.28
591.484.12:617.753-76

走査電子顕微鏡による角膜上皮とコンタクトレンズの観察

1. 緒言

1935年, Knoll によって提案された走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下「SEM」または「走査電顕」という) の原理は、第二次大戦後のテレビジョン技術の開発発展により、かつて問題になっていた細い電子線を作る技術、電子線を走査する技術、発生した二次電子を検出し増幅する技術を一挙に解決し、1964年に実用走査

浜野 光* 堀 正樹* 平山公子* 和田正夫**

電顕が登場した。

走査電顕は、

- (1) 焦点深度が非常に深い。
- (2) ブロック状の試料をそのまま観察できる。
- (3) 像の明暗変化が電氣的に容易にできる。
- (4) 分解能が高く倍率を広範囲に



浜野 光

* 大阪大学 医学部 眼科学教室

** 日立製作所 那珂工場 応用技術部

変えられる。

などの利点により、医学、生物学の分野はもとより、その他の分野においても物体表面の微細構造の観察に活発に利用されている。

このほど、われわれは角膜上皮層の立体的構築を観察するとともに、コンタクトレンズ装用での形態学的変化について走査電顕を用いて検討を行い、合せて、レンズ自身の表面およびエッジの状態を研究的な意図をもって観察した。コンタクトレンズが前眼部組織、特に角膜上皮に与える影響とレンズの表面やエッジの状態を知る方法については、一般に各種の光学顕微鏡を使用するのが普通だが、われわれは角膜上皮の立体的微細構築および深い焦点深度を必要とするコンタクトレンズのエッジ観察を主目的に走査電顕を使用した。

2. 実験方法および実験材料

(1) 角膜上皮

コンタクトレンズ装用による影響を見るための試料としての角膜上皮は、体重2.5～3.0kgの白色ウサギを用いた。眼球はペントバルビタール麻酔下で摘出し、0.15Mリン酸緩衝液に3.5%グルタルアルデヒドを溶解させた液(pH 7.3)で単独固定するか、または3.5%グルタルアルデヒド液および1%オスミウム酸液による二重固定をし、その後エタノールによる脱水を行い検鏡試料とした。別の試料、カエルの正常角膜上皮も同じ試料処理法を採用した。

(2) コンタクトレンズ

実験に用いたコンタクトレンズは直径9.5mm、重量約20mgの通常形コンタクトレンズ(Hard Lens)で、装用前にケラトメータによりウサギ角膜表面の曲率を測定し、曲率のあったレンズを選んで使用した。装用済のレンズにおける試料作りは、角膜標本の場合の試料作成法に準じた。なお、Hard Contact Lensの材質はメタクリル樹脂である。

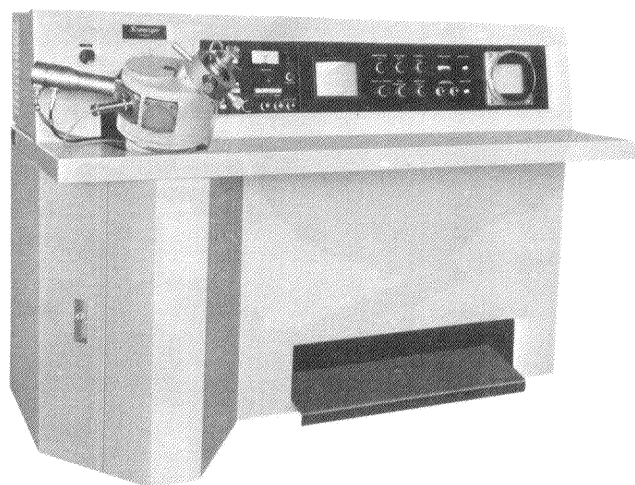
3. 実験装置

本実験に使用したSEMは、SSM-2形日立走査電子顕微鏡である。SSM-2形日立走査電顕を使用した理由は、コンタクトレンズの材質がプラスチックで熱的ダメージを受け易いこと、角膜上皮においてはかなりの高分解能が要求されることの2点から、できるだけ広い加速電圧範囲を選択できることが情報を得るために有利だからである。

試料の観察にあたっては、図1-aに示すHUS-4GB形日立真空蒸着装置を用いて試料表面に金属を蒸着した。蒸着物質は約100Åの厚さにカーボン蒸着し(これは試料凹部への回り込みが良好である理由による)、その後約100～200Åの厚さにAu蒸着を行った。HUS-4GB形は図1-bに示すように、試料台(試料表面)を蒸発源に対して0～40度の範囲の任意の傾斜角に設定したまま傾きの方(公転)と試料の回転(自転)とが自動的にできる試料台、すなわちジンバル機構を備えている。この装置の使用により、凹凸に富んだかなり複雑な形状の試料でも、全面に均一な導電膜を得ることができた。

4. 実験結果

ウサギおよびカエルにおける正常角膜上皮表面の細胞構築像は、図2～5に示すように六角形を主とした上皮細胞で、かなり規則正しく配列されている。核は細胞のほぼ中



SSM-2形 日立走査電子顕微鏡

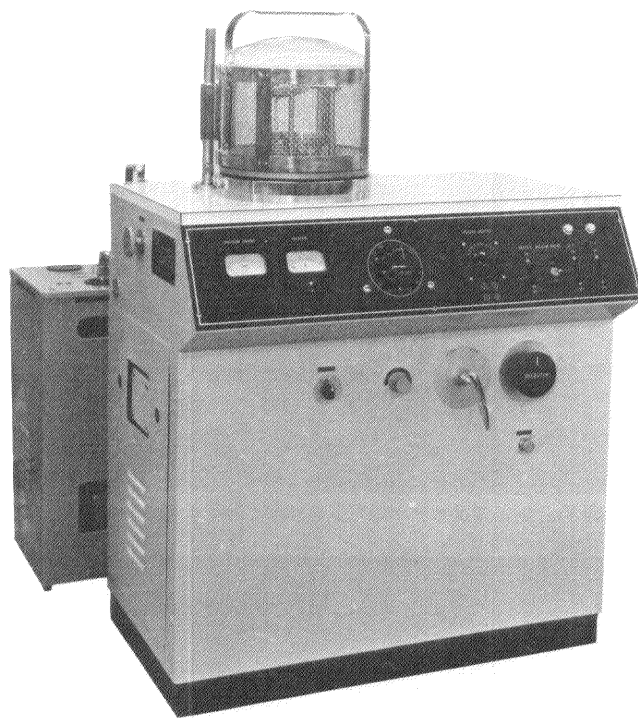


図1-a HUS-4GB形 日立真空蒸着装置

央に位置し、隣接細胞間は突出した細胞境界で区切られている。高倍率像においては、細胞膜表面が触手状に隆起しているが、これはMicrovilliまたはMicroplicaと呼ばれるものである。

図6はウサギの正常角膜標本中何らかの原因で偶然に細胞一個の剝離をみたものであるが、その立体構造から、最表上皮細胞が鱗片状の形態をしており、また中央部に核が存在していることをはっきり示している。

図7はHard Lens 17時間装用の角膜標本であり、図8は同標本の強拡大である。写真に示すように、細胞間隙が

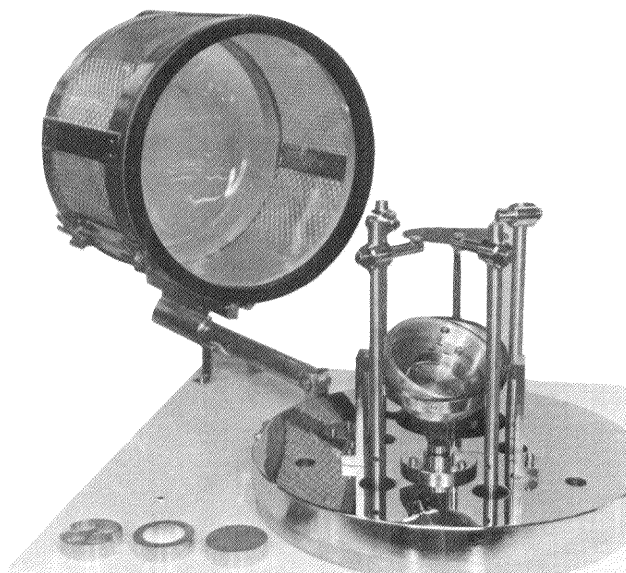


図1-b ジンバル機構部

哆開し、最表上皮細胞の一部が周囲組織より弧立しており、また、これらの細胞ではMicrovilli および Micropllica の一部が消失しているのが見られる。この写真から判断するに、涙液層を介して浮いているコンタクトレンズが部分的に角膜と直接接触し、このような損傷を与えたものと思われる。なお、直接接触以外の部分は、正常角膜上皮と比べてほとんど差異が認められなかった。

図9は、上皮細胞に著しい障害を与えることを目的に、浸透圧、電解質代謝、さらに栄養代謝のすべてを無視し、35℃に保温した蒸留水中に摘出した眼球を1時間浸漬した例である。表層上皮細胞は破壊または細胞間隙の哆開により弧立化しており、これら細胞の細胞膜は著しく大きな収縮現象を起している。また、本標本では図2に見られるような円形の美しい核の形態はほとんど見ることができず、細胞表面が著しく不整となっていることがはっきりと理解できる。



図2 ウサギ角膜上皮 ×1,300

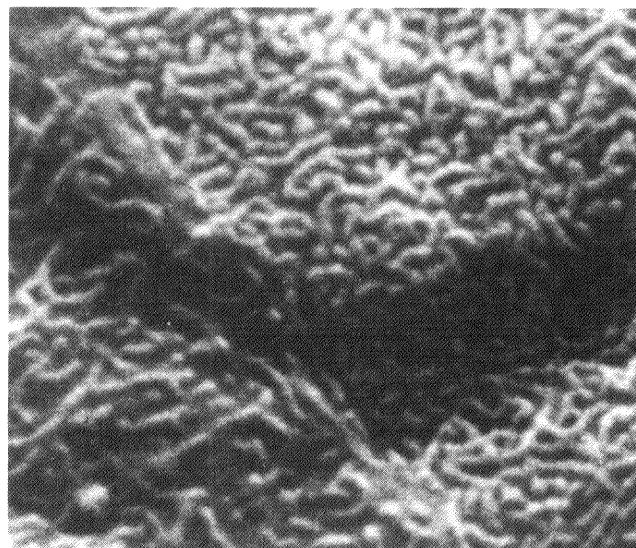


図3 ウサギ角膜上皮 ×1,300

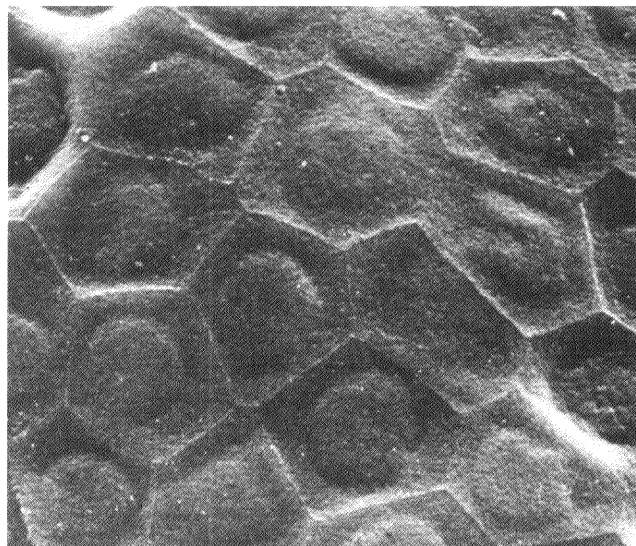


図4 カエル角膜上皮 ×1,300

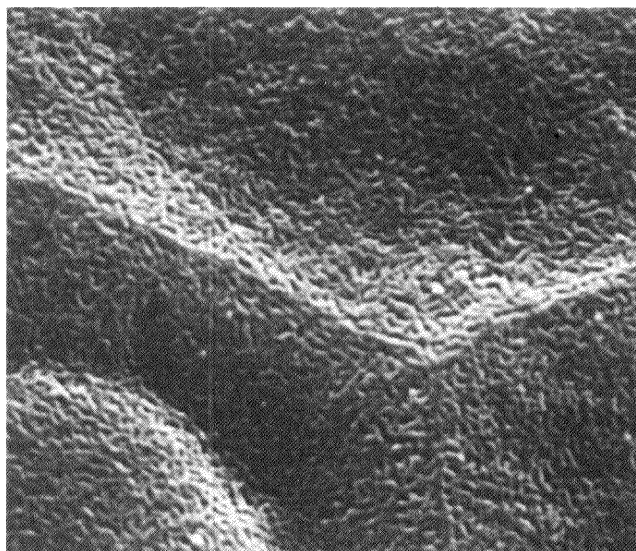


図5 カエル角膜上皮 ×6,500

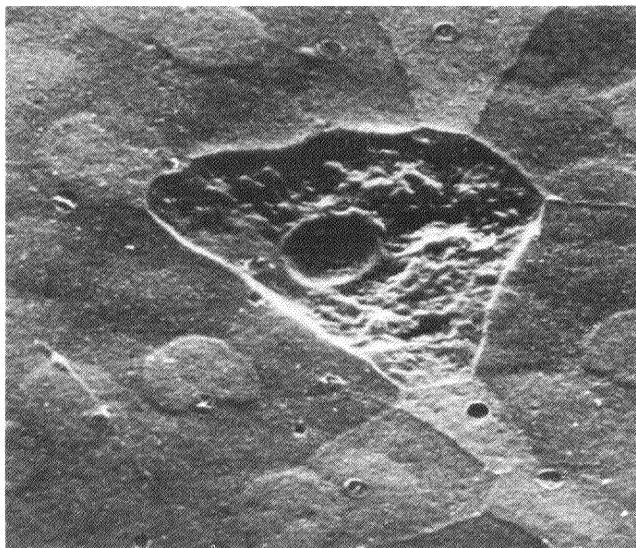


図6 細胞剥離部のウサギ角膜上皮 ×1,300

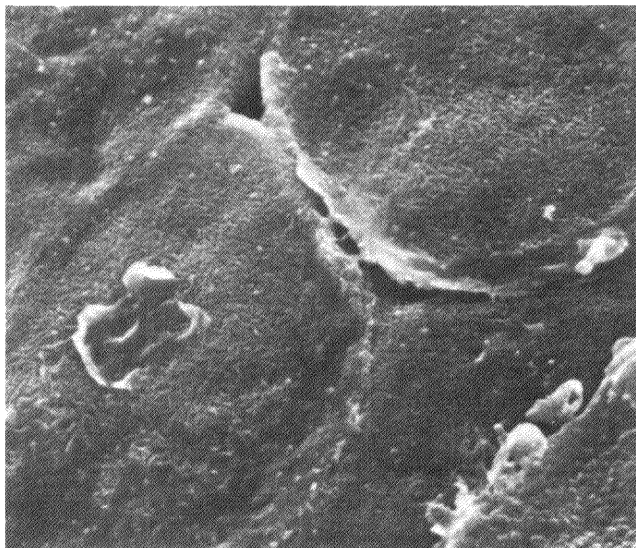


図7 ハードレンズ 17時間装用のウサギ角膜上皮 ×2,600

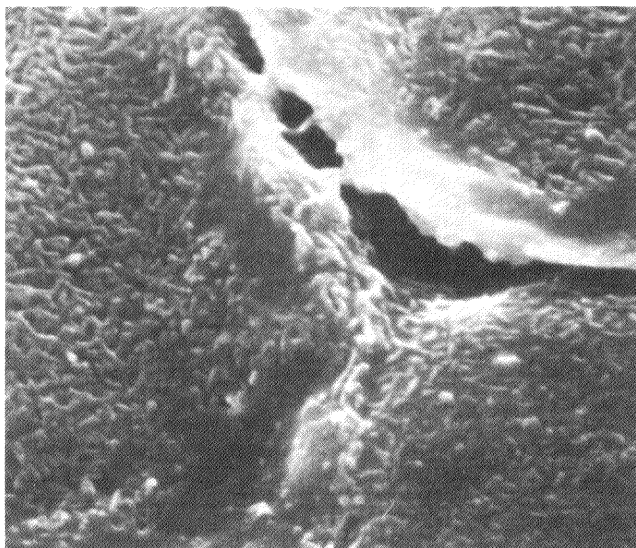


図8 ハードレンズ 17時間装用のウサギ角膜上皮×6,500

図10は装用済みの Hard Lens のエッジである。角膜に装用後のレンズは十分に洗浄しない限りいろいろと汚れており、写真に見られるような汚れが付いているのは普通である。また、光学顕微鏡では写真のような立体的な像を得ることは不可能であり、これは走査電顕の特長の一つである焦点深度の深さを示した典型的な一例である。

図11は装用済ハードレンズの表面である。表面の付着物は外眼部の分泌物や涙液状のものが主で、汚れ方はエッジ同様さまざまである。

5. 考 察

走査電顕による角膜上皮層の軽微な形態的变化の追求は、今回のわれわれの得た成績から十分実用に適するものであり、さらに通常電顕に比べて、その試料作りの操作において比較的簡単なテクニックでも観察が可能であるという利点をもっている。これらの結果から、今後各分野において試料の固定法などが確立されるに従い、医学、生物学への

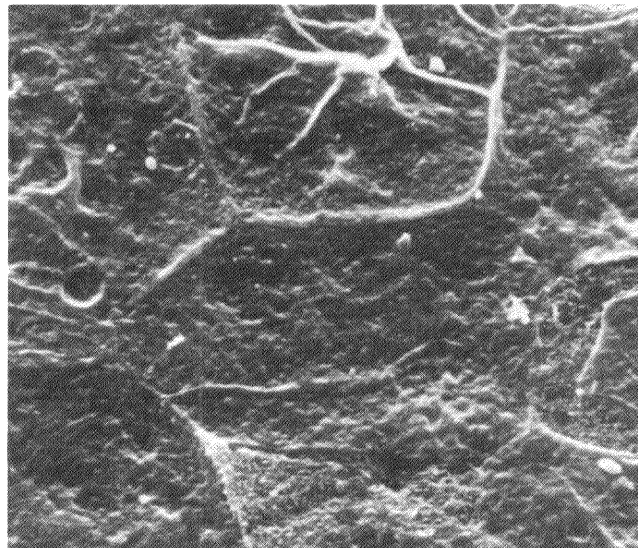


図9 摘出眼球を蒸留水中に1時間浸漬のウサギ角膜上皮 ×1,300

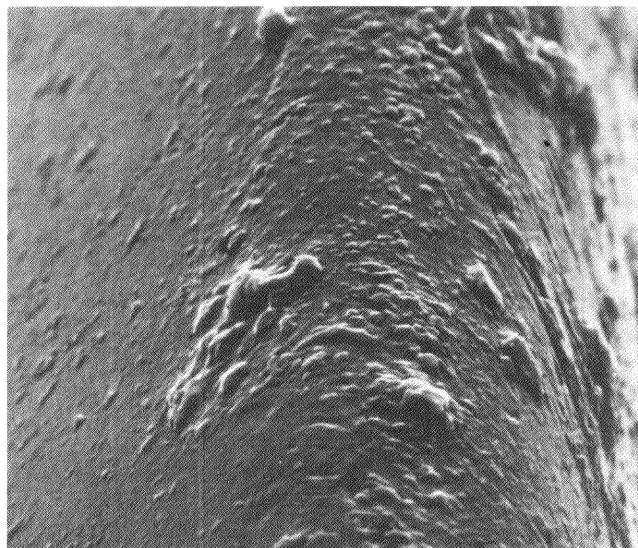


図10 装用済ハードレンズのエッジ ×1,300

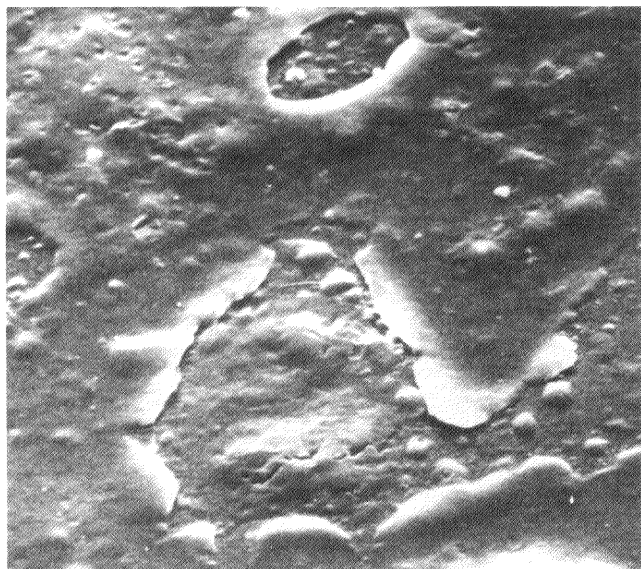


図11 装用済ハードレンズの表面 ×1,300

応用は非常に大きいものと考えられる。また、われわれはグルタルアルデヒドまたはグルタルアルデヒド-オスミウム酸の二重固定後エタノール脱水により標本を作成したが、臨床面で一般に使われているフルオレセインテストや細隙灯顕微鏡下での形態変化を追求するうえからも、われわれの行った固定法が十分に目的にかなったものと考えている。

角膜上皮の観察の最後にとり上げた摘出眼球の蒸留水浸漬は、その非生理的処置により、實際上臨床面での上皮浮腫と必ずしも一致するものではない。しかし、細胞表面の膜構造、細胞間隙の状態、核の状態などの変化により、他の条件、たとえばコンタクトレンズ装用による影響、薬剤や紫外線の影響による変化などとともに上皮のフルオレセイン染色の本態性の追求および角膜上皮疾患解明への一つのアプローチとして参考になり得るものと考えられる。また、本稿で述べた図6のような生理的に自然な状態で起ったと考えられる細胞の剥離と、正常でない状態による剥離とは明確に区別できる。正常でない状態での剥離が、細胞間接合の変化、剥離する周囲の細胞の変化などにより容易に区別できることがわかったことは非常に興味深いものがある。

コンタクトレンズは材質がプラスチックなので、ビームによる熱的ダメージを受け易く、この実験でわれわれが撮影できた倍率は3,000倍までである。レンズの材質により多少の差はあるが、高倍率にするほど電子線密度が高くなり、温度が上がるのは避けられない。

これに対しては次のようにいろいろな方法が考えられている。

- (1) 通常の使用加速電圧よりも低いものを用いることである。われわれは、普通20kVを使用し、必要に応じて10kV、5kVを使用した。
 - (2) 蒸着装置の真空度をできるだけ高真空の状態で蒸着すること。われわれは約200Åの全蒸着を施すために約2～5minの時間を要した。
 - (3) 観察面を出きだけ少くし、不必要な部分は銀ペーストなどの導電性塗料で塗布してしまう。
 - (4) カーボン、金などの蒸着厚は必要に応じた厚さにする。
- 以上の各種の方法により、われわれはコンタクトレンズを撮影することができた。

今回の実験結果を見るに、走査電顕によって十分レンズの表面やエッジの観察ができ、十分われわれの目的を達したものであると思われる。実際、コンタクトレンズは原則としては涙液層を介して浮いていることになっているが、実際上は部分的に角膜と直接接触するか、あるいはこれを圧迫していることは臨床的症状から予測しても当然考えられることである。前掲の図7、図8の角膜の状態から判断すると、Microvilli, Microplicaがその接触によって損傷を受けるような状態で接触していたであろうことが容易に推定できる。われわれの経験から考えて、走査電顕はレンズのこのような状態を詳しく知るために適当な方法であり、同時に研究的な目的のためにも十分活用できるものであるといえる。

*

稿を終えるにあたりご指導をいただいた水川孝教授をはじめ、種々ご教示いただいた奈良医大・安澄権八郎教授、日立製作所那珂工場・赤堀宏主任技師に深く感謝いたします。



原子吸光分析法による 銅合金中のスズ、亜鉛、鉛、鉄およびニッケルの定量分析について

1. はじめに

原子吸光分析法による合金分析の一環として銅合金中のスズ、亜鉛、鉛、鉄およびニッケルの定量方法について検討した。

銅合金の分析方法としては、化学分析、発光分光および蛍光X線分析などの方法がある。しかし、化学分析は迅速性に欠け、また、発光分光および蛍光X線分析は、均一な組織が得にくい鋳物製品および試料採取量の少ない試料は複雑な前処理が必要で、時間的にも精度上にも問題がある。原子吸光分析法は上記各分析法の欠点を補う方法で、各元素に適した測定条件を基に同一溶液からのスズ、亜鉛、鉛、鉄およびニッケルの定量方法を検討した結果、高精度でかつ迅速に定量できたのでここに報告する。

2. 装置と試薬

2.1 装置

- (1) 原子吸光分光光度計：日立208形
- (2) ホロカソードランプ：日立HLA-3形
- (3) バーナ：プレミックス形水冷ワンスロットバーナ (0.5×100mm)
- (4) 記録計：QPD56形 日立卓上記録計
- (5) デジタルリーダー：日立028形

2.2 試薬

- (1) 各元素の純金属 (99.9% up)
- (2) 塩酸：試薬特級・中井化学薬品
- (3) 硝酸：試薬特級・中井化学薬品
- (4) 硫酸：試薬特級・中井化学薬品
- (5) 過塩素酸：試薬特級・中井化学薬品
- (6) 原子吸光分析用標準液：各元素1,000ppmを必要に応じて希釈して用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 定量方法

試料0.5gを100ml トールビーカーに測りとり、混酸10mlを加えて加熱溶解する。冷却後100ml メスフラスコに水で洗い移し入れ、水で100mlに薄めて試料溶液とする。この溶液を表1に示す測定条件で測定し、標準溶液を対照として定量分析を行う。

3.2 測定条件

各元素の最適測定条件を得るため、分析線、ランプ電流、バーナ高さ、燃焼ガスの混合割合などを検討した結果、表1のようにまとめた。

3.3 分解酸の検討

試料の分解酸として、塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、および混酸（塩酸+硝酸）についての適応性を調べたが、混酸以外の酸は分解後なんらかの不溶性塩を生ずるため、不適當であった。そこで、混酸についてののみ波高と濃度およ

村瀬 郁雄*



208形 日立原子吸光分光光度計

び混合比の関係を検討した。
これを表2および図1に示す。

表1 測定条件

元 素 名	スズ	亜鉛	鉛	鉄	ニッケル
分 析 線 波 長 Å	2,864	2,139 3,075	2,833	2,483	3,414
ホロカソードランプ種類	HLA-3				
電 灯 電 流 mA	10mA				
バ ー ナ 形 式	予混合・水冷式 ワンスロットバーナ				
幅 mm	0.5×100				
可 燃 ガ ス 種 類	アセチレン	アセチレン	アセチレン	アセチレン	アセチレン
圧 力 kg/cm ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
流 量 l/min	4.5	3.0	3.0	3.0	3.0
助 燃 ガ ス 種 類	空 気	空 気	空 気	空 気	空 気
圧 力 kg/cm ²	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
流 量 l/min	15	13	13	13	13
バーナ高さ目盛	2.5	3	2.5	3	3

表2 酸の混合割合

混 酸 NO	酸 の 混 合 割 合			混酸の使用量 (ml)
	塩 酸	硝 酸	水	
1	5	1	5	11
2	2.5	5	7.5	15
3	5	3	5	13
4	7.5	2.5	0	10
5	15	2	15	32
6	10	10	0	20
7	15	5	0	20
8	20	5	0	25
9	10	15	0	25

* 岐阜県金属試験場

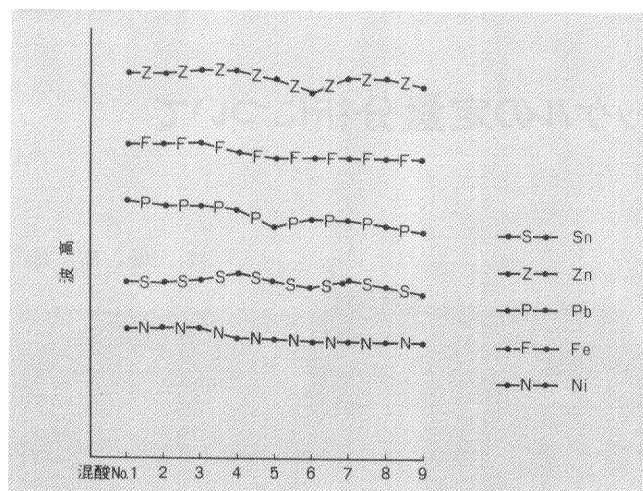


図1 混酸の種類と波高の関係

その結果、塩酸と硝酸との混合割合の差は波高に対してはっきりした影響は認められなかったが、混酸の濃度に対しては影響が認められた。すなわち、酸の使用量（塩酸と硝酸の含量）が10mlをこえると波高が低くなる傾向が認められた。したがって以後の実験には、塩酸5：硝酸2：水3の混酸を10ml使用することとした。

3.4 共存元素の影響

次に、銅合金を対象として、各元素の定量値に対する共存元素の影響を検討した。

対象合金：黄銅・黄銅铸件・青銅铸件・鉛青銅など

検討の結果、上記の銅合金組成内では各元素の定量値には何らの影響は認められなかった。

3.5 検量線

成分値既知の試料を用いて、表1の測定条件に基づいて検量線を作成した結果、図2に示すように良好な直線が得られた。

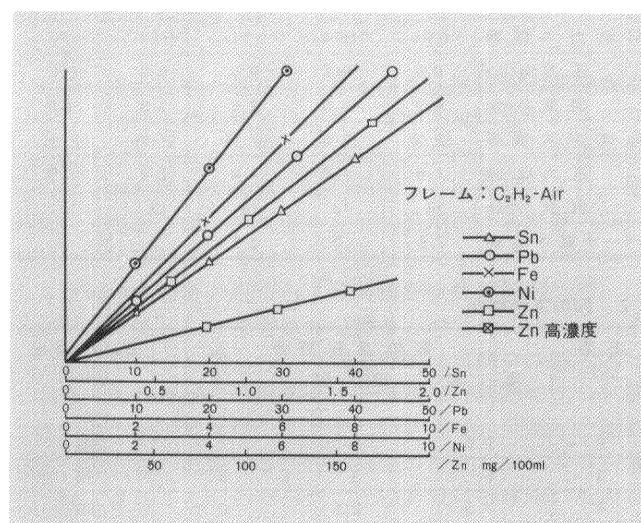


図2 検量線

3.6 原子吸光分析値と化学分析値との比較

実際の試料について、化学分析値との比較および繰返し誤差などについて検討した結果を表3に示す。

表3 原子吸光分析値と化学分析値との比較

分析元素	化学分析値 (%)	原子吸光分析値 (%)	誤差 (%)	分析元素	化学分析値 (%)	原子吸光分析値 (%)	誤差 (%)
スズ	4.58	4.55	0.03	鉛	5.55	5.48	0.07
		4.50	0.08			5.50	0.05
		4.63	0.05			5.66	0.11
		4.61	0.03			5.54	0.06
		4.54	0.04			5.62	0.07
スズ	9.76	9.70	0.06	鉛	13.21	13.13	0.08
		9.62	0.14			13.12	0.09
		9.82	0.06			13.31	0.10
		9.76	0			13.20	0.01
		9.80	0.04			13.30	0.09
亜鉛	5.04	5.09	0.05	ニッケル	0.30	0.36	0.06
		5.06	0.02			0.30	0
		4.90	0.14			0.35	0.05
		4.95	0.09			0.33	0.03
		5.05	0.01			0.24	0.06
亜鉛	29.50	29.60	0.10	鉄	0.48	0.52	0.03
		29.65	0.15			0.48	0
		29.47	0.03			0.46	0.08
		29.42	0.08			0.45	0.03
		29.41	0.09			0.52	0.04

4. おわりに

原子吸光分光分析法による銅合金中のスズ、亜鉛、鉛、鉄およびニッケルの定量分析について、測定条件、分解用の酸および共存元素の影響について検討を行った。本装置による分析操作の迅速性、簡易さおよび精度において従来の分析法に比べてなんら遜色がないばかりでなく、特に薬品の使用量の減少は公害の防止の点で大いに役立ち、また、分析時間の短縮と合せて経費節減にもなる。この分析法は、今後研究室、铸造工場の炉前試験など広い範囲に適用されるものと思われる。

本方法の精度は6～2%と高く、分析操作時間は1試料5元素まで定量分析を行って10～15 min、また、薬品使用量は混酸として10mlであった。

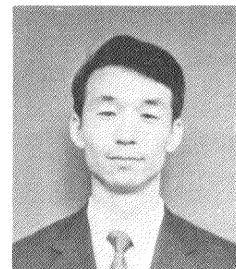
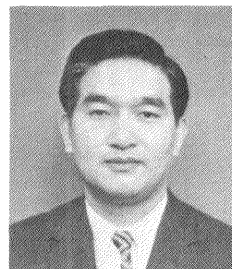
本研究を行うにあたり、銅合金収集にご協力いただいた、金属材料科・棚瀬科長、平田技師の各氏に厚く感謝します。

参考文献

- (1) 武内次夫、鈴木正巳：原子吸光分光分析、南江堂
- (2) 下村 滋、保田和雄、長谷川敏彦、須見泰子：原子吸光分析—基礎と応用、広川書店

医薬品製剤の浸透圧測定機器としての 115形 日立分子量測定装置の応用

北 沢 式 文* 小 室 徹 雄**



1. 緒 言

近年、治療医学の領域で用いられている電解質溶液液剤の種類は著しく増加し、その使用量も飛躍的な増加を示している。その主なものは、血液補液など点滴静注を含んだ注射用製剤、腹膜灌流用液剤、人工腎臓透析液などである。これらの液剤はいずれも1回の投与量または使用容量が著しく多いのが特長である。使用容量の比較的少ない皮下・筋肉注射用製剤や浸透圧調節機構の発達している消化管内に投与される内用液剤の場合は問題にならないが、前記の電解質溶液を生体内に大容量投与した場合はしばしば浸透圧が問題にされる。元来、浸透圧が生体に与える影響については種々論議されている。投与する対象が健康人でなく重症な患者である場合、その影響はさらに増幅されるであろうことは推論するに難くない。

病院薬剤部の試験室では、院内で使用されたり調整されたりする医薬品の各種試験を行っている。電解質液剤の浸透圧の測定も極めて重要なものであり、将来は当然採り入れなければならないものであろう。

このたび、本院薬剤部試験室では、115形 日立分子量測定装置を使用して市販ならびに自家製剤中の液剤の品質管理試験として浸透圧の測定を行った。

本装置は非水溶媒を用いた場合の測定感度は極めて良好であるのに対して、水性溶媒を用いた場合は低いとされている。検討の結果、本装置は医薬品として生体に投与される各種液剤の浸透圧の測定には十分使用できるものであることを確認し得た。また、この検討に当り、本試験室では、本装置を水溶液、特に塩化ナトリウム溶液に使用する場合に適するように改良したので、この点についての本試験室の見解を述べる。

2. 実 験

115形 日立分子量測定装置を用いて、液剤の浸透圧の測定と、その場合の感度について検討を行った。本装置の感度は、測定溶媒として水を使用した場合は、クロロホルムを使用したときより20倍以上低下することが知られている。このため、本装置を使って実際に浸透圧の測定が可能であったとしても、品質管理に十分なだけの精度が得られるか否かについても同時に検討を行った。実験としては、塩化ナトリウムおよびブドウ糖の各種濃度の溶液を調製して各々の浸透圧を測定し、その結果の直線性について検討した。

2.1 試 料

○塩化ナトリウム水溶液

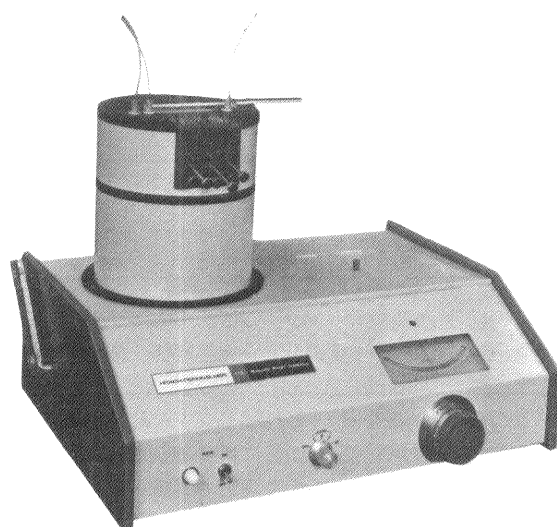
Conc. (%)	0.3	0.6	0.9	1.2
浸透圧*** (mOsm)	99	198	297	396

○ブドウ糖水溶液

Conc. (mM)	100	150	200	300	400
浸透圧*** (mOsm)	106	159	212	318	424

* 京都大学 医学部 助教授 病院副薬剤部長

** 京都大学 医学部 助手 薬剤部研究室



115形 日立分子量測定装置

○塩化ナトリウムブドウ糖混合水溶液

それぞれ 300 mOsm の水溶液を調整し、NaCl Solu. : Glucose solu. = 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 の割合で混合した液を調製した。

*** 塩化ナトリウムの0.91%水溶液およびブドウ糖の5.1%(283.3mM)水溶液の浸透圧を 300 mOsm としたときの浸透圧を、計算により求めた値である。

2.2 測定条件

主恒温槽温度：60.0°C

従恒温槽温度：45.0°C

Bridge 電流：60mA

ΔR zero : 459

測定は蒸留水を対照として行い、復帰時間は5分間とした。その他は常法に従い、安定した値が得られるようになってからさらに2～3回測定を繰返し、その平均値を求めて、これを試料溶液のΔR値とした。

3. 結 果

実験の結果を図1および表1に示した。図1は縦軸にΔR値を、横軸に浸透圧(mOsm)の計算値をとって、得られた測定値をプロットしたものである。図中、●は塩化ナトリウム水溶液を、○はブドウ糖水溶液、◎は塩化ナトリウ

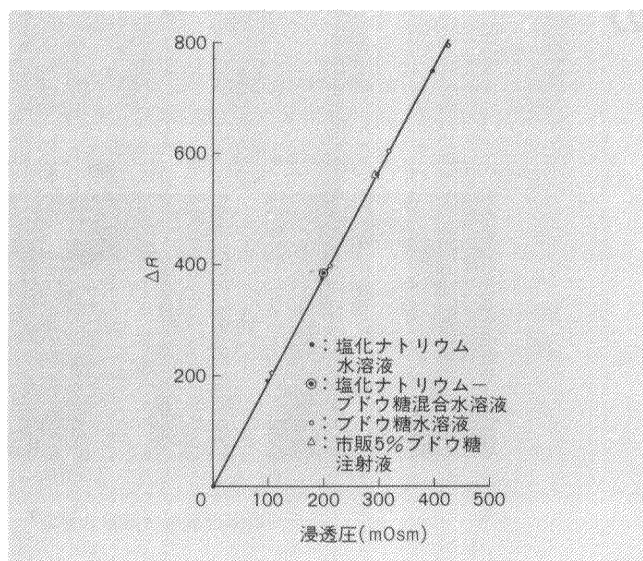


図1 浸透圧と ΔR との関係

表1 浸透圧と ΔR との関係

塩化ナトリウム水溶液				
濃 度 (%)	0.3	0.6	0.9	1.2
浸 透 圧 (mOsm)	99	198	297	396
測 定 値 (ΔR)	193	378	562	750
ブドウ糖水溶液				
濃 度 (mM)	100	150	200	300
浸 透 圧 (mOsm)	106	159	212	318
測 定 値 (ΔR)	202	301	400	606

ムーブドウ糖混合液をそれぞれ示している。実験に用いた両溶質の水溶液の測定値はともに零点を通る直線であることが明らかであり、また極めて良好な相関性を示しているために両直線は広い浸透圧の範囲において重なっていることを示している。このことから、測定値は試料の溶質に依存することなく、浸透圧によって一義的に ΔR 値が得られることが明らかである。このことは、塩化ナトリウムブドウ糖混合溶液を測定した結果が、この直線上にプロットされることから説明が可能である。また、図中の Δ は市販されている5%ブドウ糖注射液について測定したものであるが、 $\Delta R=561$ を与え、本機器が広い範囲の液剤の浸透圧の測定機器として十分使用できうるものであることを示している。

4. 感度に対する考察

上記の実験結果より、塩化ナトリウム、ブドウ糖のそれぞれ単独または混合水溶液において、 ΔR の目盛0~800に相当する浸透圧の0~450mOsmという広い範囲にわたって、 ΔR と浸透圧との間に良好な相関関係の存在することが明らかである。さらに、感度の点から考察しても、10mOsmの浸透圧の差（塩化ナトリウム水溶液では0.03%、ブドウ糖水溶液では0.17%の濃度差に相当する）に対して、本機器で検出できる ΔR の値では19目盛となるので、測定上の感度も極めて良好であるといえる。

5. 機器について改良すべき点

この実験に当り、115形日立分子量測定装置を以下のように改良した。本装置を水溶液、特に生物学的または医学的に繁用される塩化ナトリウム水溶液に用いる場合は、こ

の種の改良は必要である。

- (1) ガラスシリンダと滴下パイプをつなぐテフロンチューブは途中で金属パイプによって接続されている。この金属が塩化ナトリウムにより錆びて詰ることがないように連結はできるだけ1本のテフロンチューブとすることが望ましい。本実験室では、それぞれの接続部分の口径が異なるので、口径の異なる2本のテフロンチューブを適当に組合せて使用した。こうすればチューブは詰まることがなくなる。
- (2) サーミスタブロックから試料溶液が漏れると、従恒温槽内部の電熱線を切断するおそれがある。これを防ぐため、サーミスタブロック全体を市販のアルミ箔で包んで水漏れを防止した。
- (3) 滴下パイプ、サーミスタの溶接接合部分が塩化ナトリウムによって錆びる。測定に際しては影響がないが、長時間使用するためには、材質の改良を考慮する必要がある。
- (4) 装置に風が当たると、測定値がバラツクので、周囲に簡単な風除けの衝立を置く必要がある。

■ 応用例

京大病院薬剤部では従来から各種注射用製剤を製造しているが、これらの製品の品質管理に本装置が活用されている。

また、昭和47年4月より人工腎臓透析液を製造しているが、この製剤の品質管理として使用した例について述べる。製造した透析液の組成は原則として表2に示すとおりである。なお、慢性腎不全患者あるいは急性腎不全患者その他に対しては、症状に応じてその組成は変更される。表2の組成の透析液67ロット約3,000ℓの濃縮透析液の測定結果は表3のとおりである。これらの平均値は284mOsmで、その際の標準偏差は ± 4.24 である。製造した透析液の浸透圧のバラツキの許容範囲は $\pm 3\%$ としても十分その中に含まれることになる。現在(47年8月末)までに再調製あるいは不良製剤で廃棄したロットはなく、本装置を利用して品質管理を行ったことにより多くの利点が得られている。

表2 透析液のイオン組成

Na ⁺	132 mEq/l
K ⁺	2 "
Ca ⁺⁺	2.5 "
Mg ⁺⁺	1.5 "
Cl ⁻	105 "
CH ₃ COO ⁻	33 mEq/l
Glucose	200 mg%
(総浸透圧)	285 mOsm)

表3 濃縮透析液の測定例(67ロット)

281	280	280	282	279	280	281	280	281	283	281	281	276	283
282	279	279	281	283	285	282	279	278	279	284	278	294	290
285	289	290	277	284	285	281	281	292	287	287	287	287	287
287	291	288	290	293	290	292	284	281	286	284	286	286	281
281	279	286	289	282	285	283	284	289	288	287			

注 成分は表2に従う。

■ 参考文献

- 臨床科学, 7, 780('72)
 問田, 内蘭編: 新生理学(F), P41~, 医学書院('71)
 最新医学, 26, 222('71) 日本臨床, 26, 2305('68)
 医学のあゆみ, 66, 8, 373('68) J. Lab. Clin. Med., 47, 967('56) Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 37, 641('38)
 J. Pharmacol. Exp. Ther., 5, 275('13)

300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置の測定例

山 田 英 雄* 松 平 俊 次*

1. 緒 言

発光分析法は古くからあり、従来からアークやスパーク光源が使われているが、その安定性などの理由から、それらに代るものとして、より安定な、より温度の高い高周波プラズマトーチ光源を用いた^{1) 2)}、300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置(以下「300」形という)が開発された³⁾。この装置の測定例について述べる。

2. 大気粉塵中の金属元素の分析

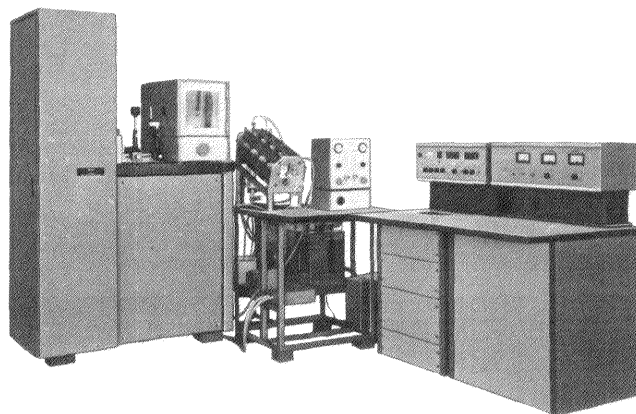
2.1 大気粉塵の採取法および処理法

集塵にはサイクロン付きのハイボリュームサンブラを用いる。集塵用のグラスファイバー濾紙は、24時間以上、五酸化りん入りのデシケータで乾燥後秤量しておく。この濾紙を取付けたサイクロン付きハイボリュームサンブラを採取場所に設置して採気量を一定にして大気中の粉塵を捕集する。

一定時間粉塵を捕集したならば、濾紙を取外し、24時間以上、五酸化りん入りのデシケータで乾燥後秤量し、粉塵の重量を秤しておく。

濾紙ごと細く全量を切り、300mlトルピーカに入れ硝酸30mlを加えホットプレート上で加熱し、軽く沸騰したらホットプレートの温度を一定にし15～20min加熱を続ける。冷却後、過塩素酸10mlを加えて加熱し、静かに沸騰させる。この場合、激しい沸騰は厳禁である。加熱を続け溶液が透明になれば有機物の湿式分解は終っている。加熱を続けても溶液の色が消えない場合は、硝酸を追加し加熱を続ける。乾固させると爆発するおそれがあるので絶体に乾固してはならない。冷却後、蒸留水を加え全量約80mlにした後、濾過する。残渣は温水で洗浄する。濾液と洗浄液は250mlメスフラスコに入れ、標線まで蒸留水で薄めて試料溶液とする。

今回の測定では、某所の建屋屋上にサイクロン付きハイボリュームサンブラを設置し、採気量 $1\text{m}^3/\text{min}$ で15時間粉塵を捕集した。粉塵は0.305g捕集できた。



300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置

従来のアークやスパーク光源を用いた装置では、固体試料をスパークやアークで発光させて分析を行ったので、固体試料の熱処理条件による影響やマトリックスによる影響があったが、300形を使用する場合は前記のように試料を溶液にしてアトマイザでエアゾール状態にしてプラズマトーチに導くので、これらの影響は避けられる。また、粉塵など電極に成形できないような小さな試料でも測定できる。

2.2 定性分析

図1に測定結果および測定条件を示す。

2,000Åから6,000Åまで波長を走査したが、この波長域には希土類元素も含めて70種余の元素のスペクトルが入っている。

定性分析に際しては、全域走査速度は $0.1\text{\AA}/\text{s}$ で走査に長時間かかるので、プログラムにより所定の波長範囲だけ $0.1\text{\AA}/\text{s}$ で走査し、不必要な範囲は $20\text{\AA}/\text{s}$ 高速で波長を走査させて時間を短縮し、30元素まで測定できる装置が内蔵されているが 今回の測定では、これとは別に三栄測器(株)製、FR-301形ビジグラフを用いた。ビジグラフを用いると波長走査を $5\text{\AA}/\text{s}$ の高速でできるので、2,000Åから6,000Åま

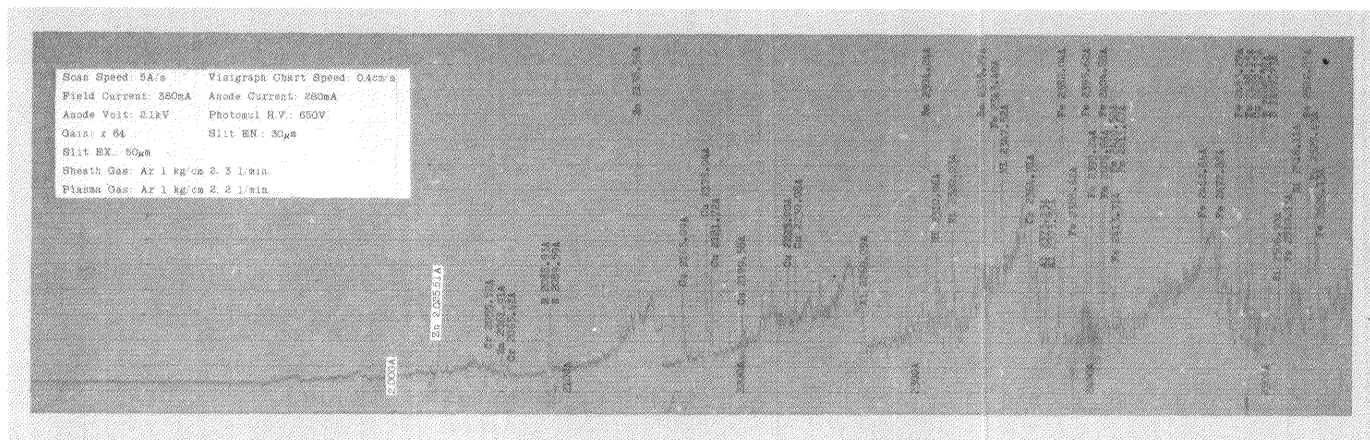
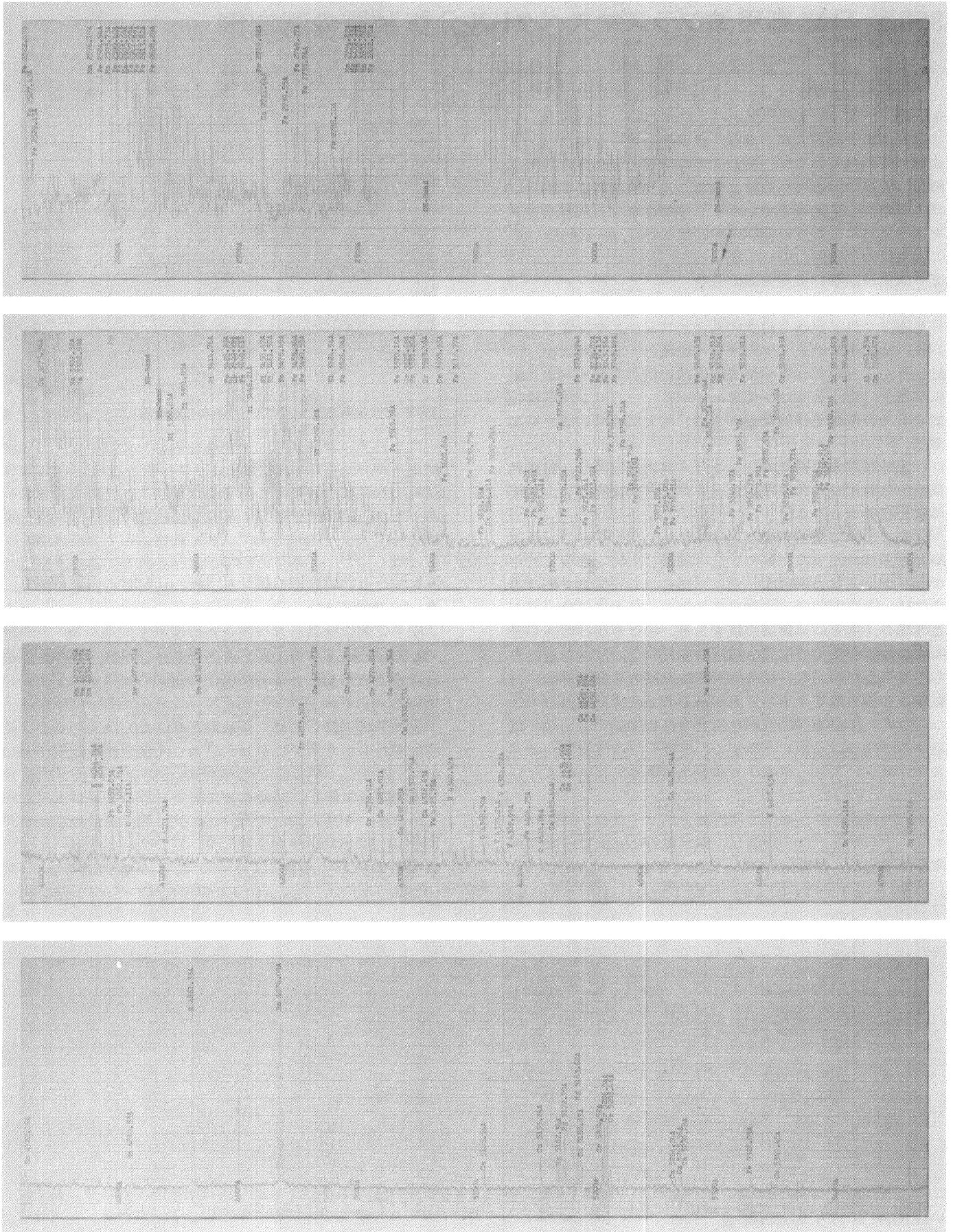
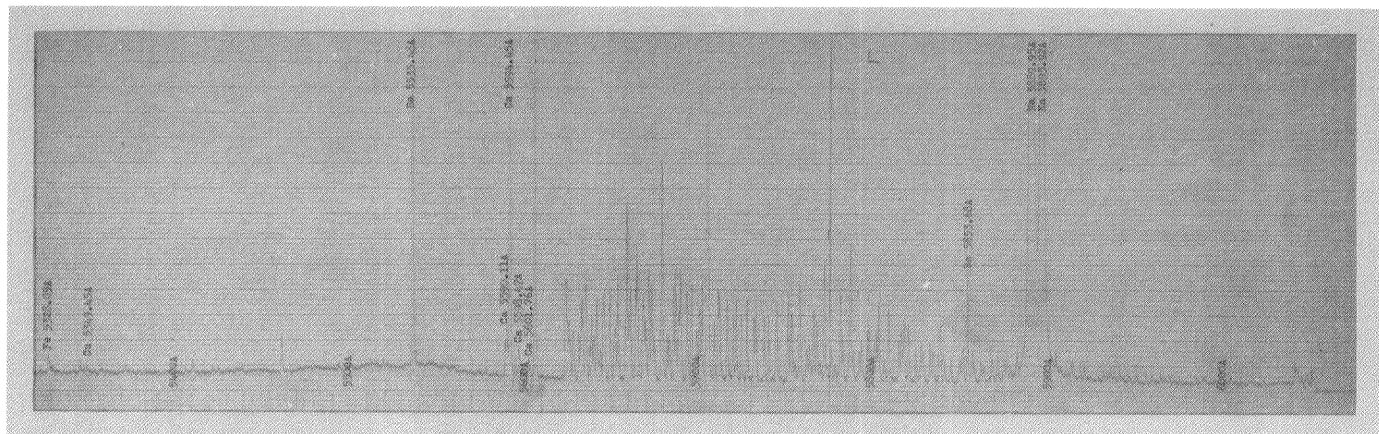


図1 大気粉塵中の金属元素の定性分析(これより23頁まで連続チャートを6分割の上掲載しました)

*日立製作所 那珂工場 応用技術部





(図1の続き)

で、わずか14分程で記録でき、また、波長の指示も記録されるので、含有されている元素が検出限界以上の濃度であればすべて検出できる。

図1により、粉塵中からは、Zn, Cu, Si, Fe, B, Mn, Ca, Mg, Na, Ni, Cr, Pb, Al, K, Sr, V, Baなどが検出されていることが、一目でわかる。

従来の写真分光器によるスペクトル分析では、現像、定着、乾燥を経てからようやく写真ができ、また、乾板には波長が記録されないで、比較するものが必要であるが、300形を使用した場合は、縦軸に発光強度、横軸に波長が記録されるため直ちにデータが得られるので、定性ばかりでなく、半定量にも極めて有利である。

なお、ベースラインは、2,800Åから3,300ÅのOH-Band領域を除くとほとんど平坦である。

2.3 定量分析

定性分析で検出された元素の中から、鉛について定量した結果と測定条件を図2に示した。

測定には標準添加法を用いた。定性分析の結果からもわかるように粉塵中にはFeなど含有量の高い数多くの元素が含まれているので、単味の検量線により定量することは不可能で、干渉の問題を考慮しなくてはならない。また、

検量線を作る標準試料にも粉塵中の共存元素を同じ濃度で添加しなくてはならないが、これは非常に手間と時間がかかり実際の測定では不可能である。

そこで、原子吸光分析で用いられている標準添加法が考えられる。この方法は既知濃度の標準溶液を3～4に分けた試料溶液に添加して発光強度を測定し、干渉を受けた検量線が低濃度まで直線であると仮定して発光強度ゼロまで外挿し、計算によって測定元素の濃度を求めるものである。この方法を用いると、共存する干渉元素の影響を補正することができ、さらに粘度などによる物理的な干渉も補正することができる。

図2からわかるように、検量線は直線性を示している。

3. 鉄鋼中の微量金属元素の定量性

日本鉄鋼協会標準試料を用いて鉄鋼中のSi, Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Vの各微量金属元素について検量線を作成した結果と測定条件を図3～9に示した。また、使用した鉄鋼標準試料中の各微量元素の日本鉄鋼協会表示による含有率を表1に示した。

鉄鋼は各試料とも1.0gを200mlトールビーカに秤取し、塩酸(1+1)20mlと硝酸5mlを加え時計皿でふたをし加熱分解する。分解後冷却し100mlメスフラスコに移し、蒸留水

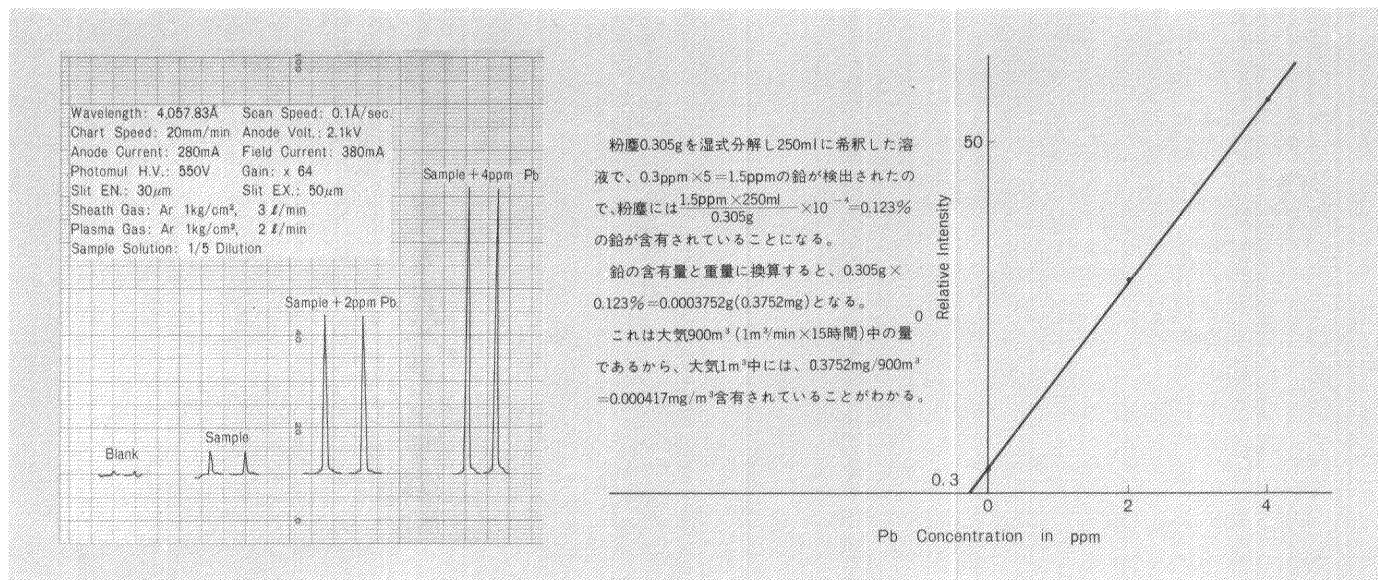


図2 大気粉塵中の鉛の定量分析

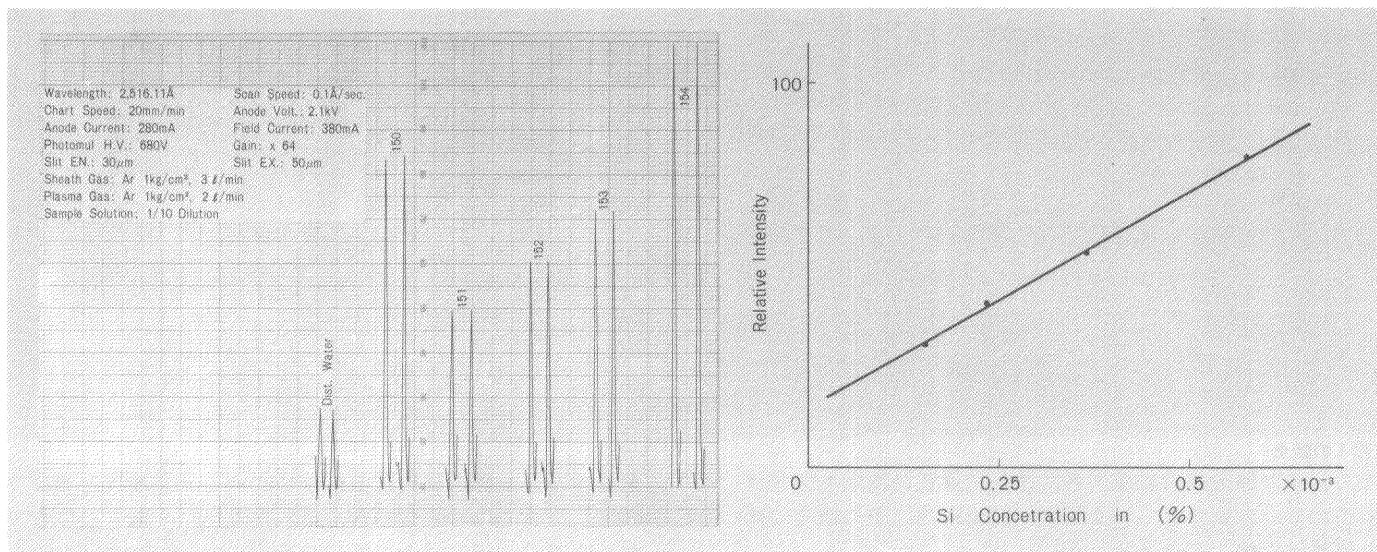


図3 鉄鋼中のけい素の測定

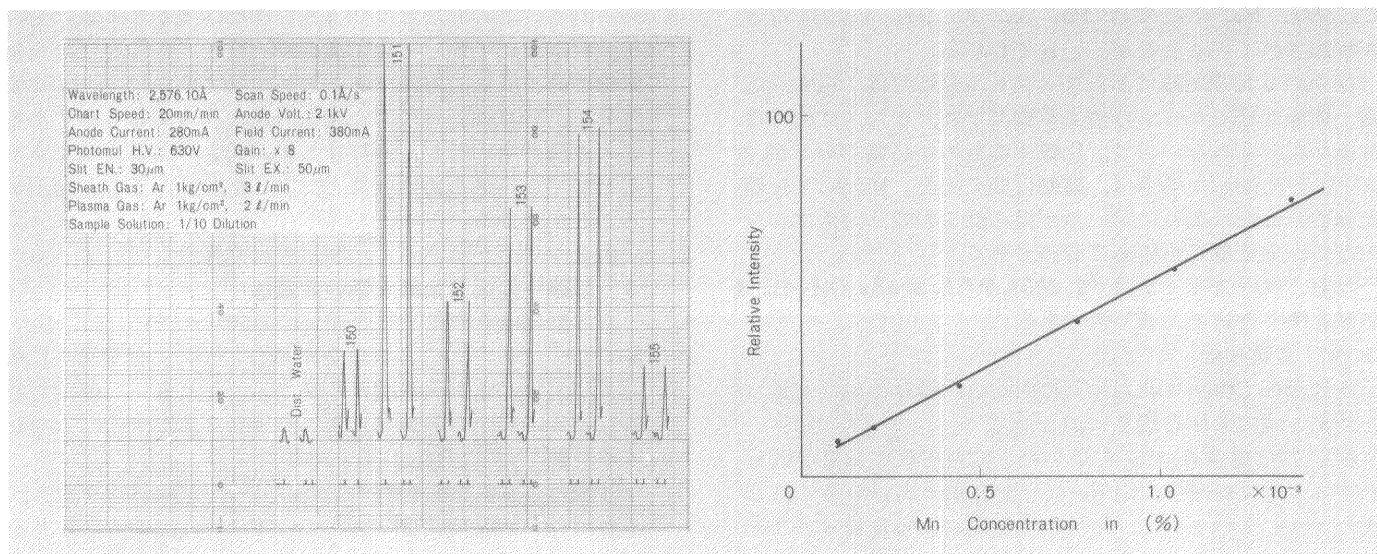


図4 鉄鋼中のマンガンの測定

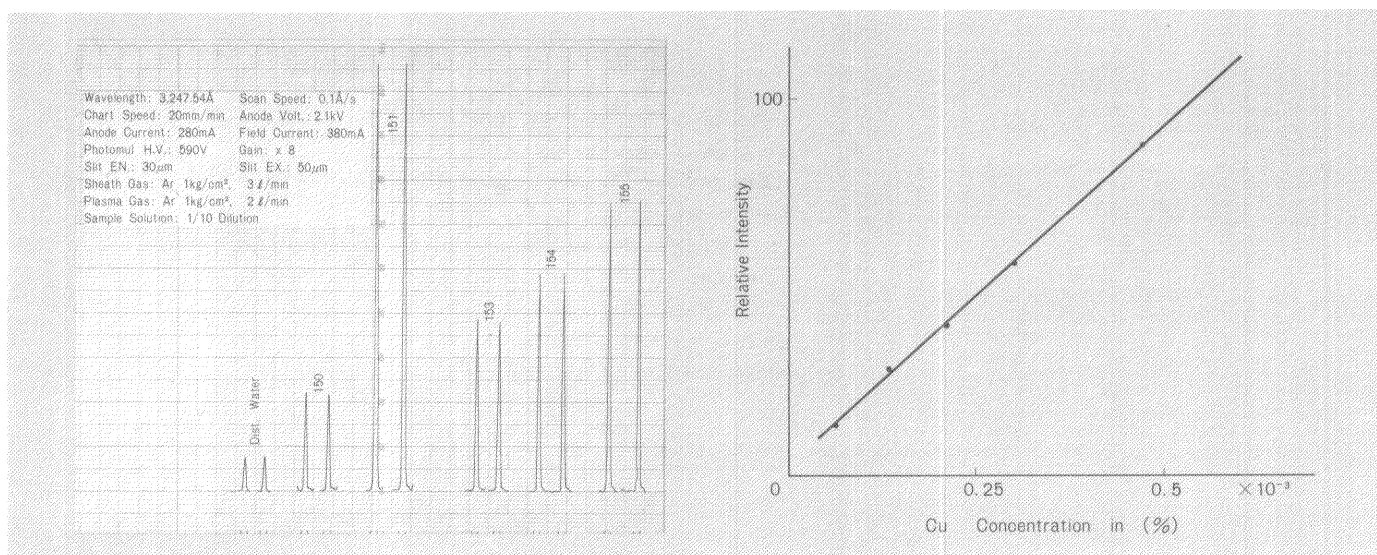


図5 鉄鋼中の銅の測定

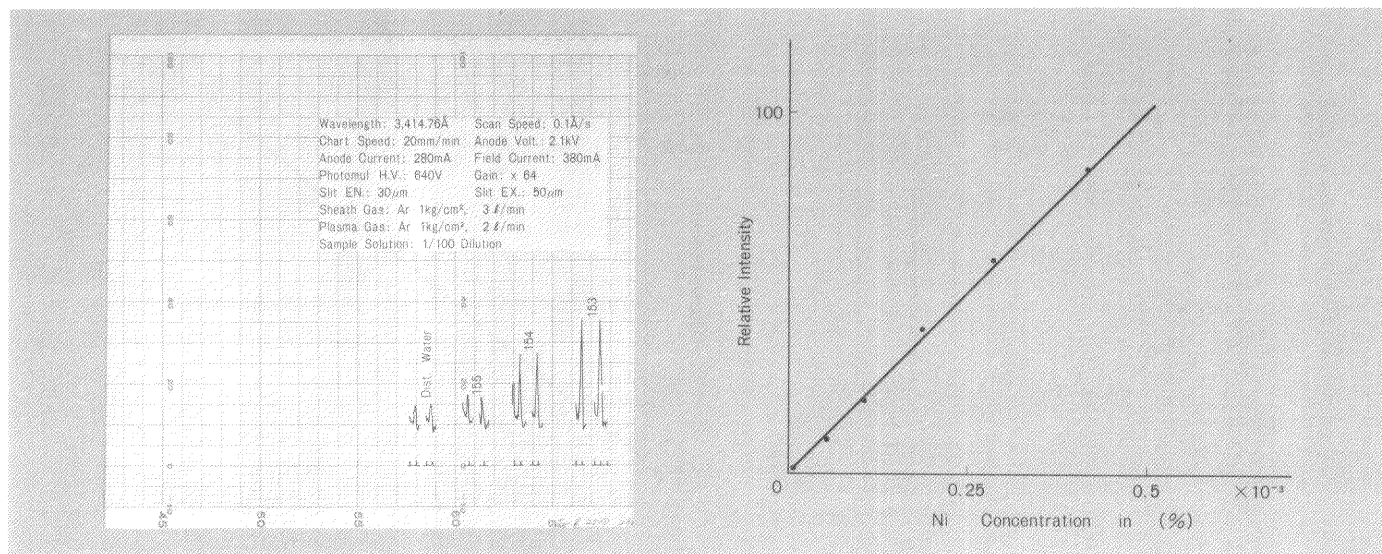


図6 鉄鋼中のニッケルの測定

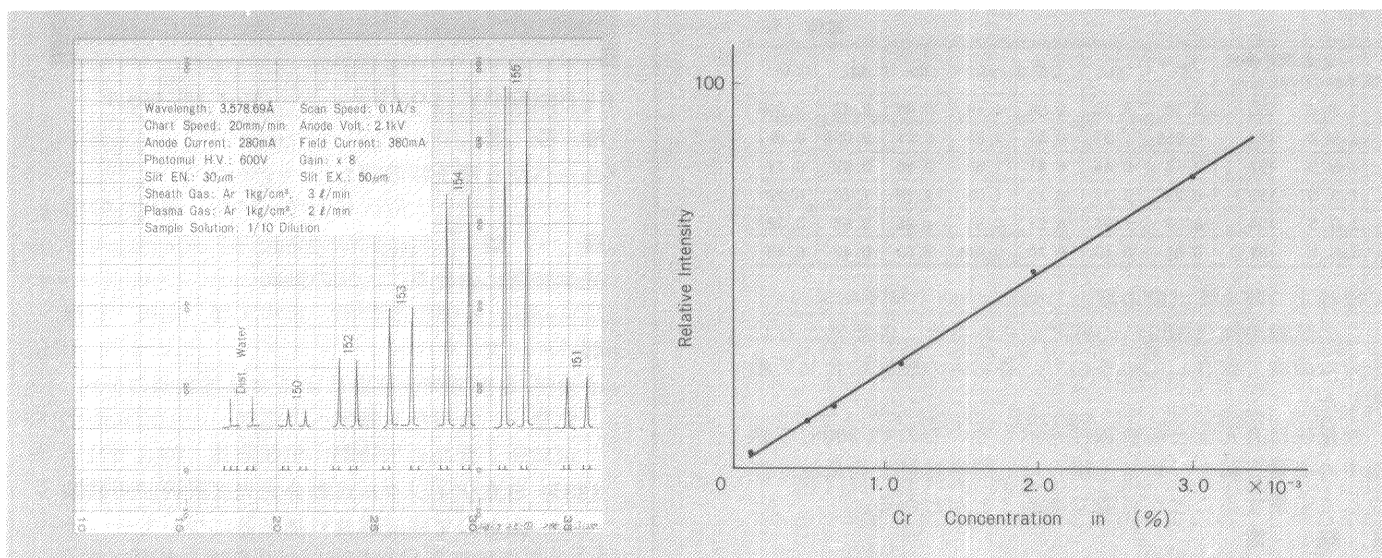


図7 鉄鋼中のクロムの測定

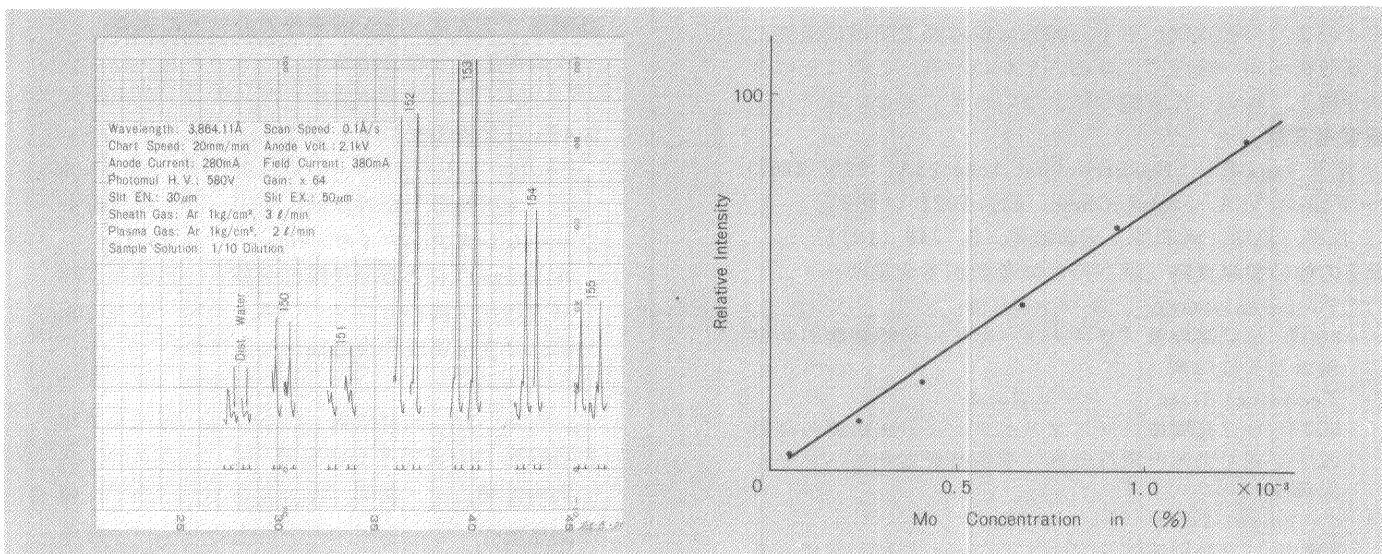


図8 鉄鋼中のモリブデンの測定

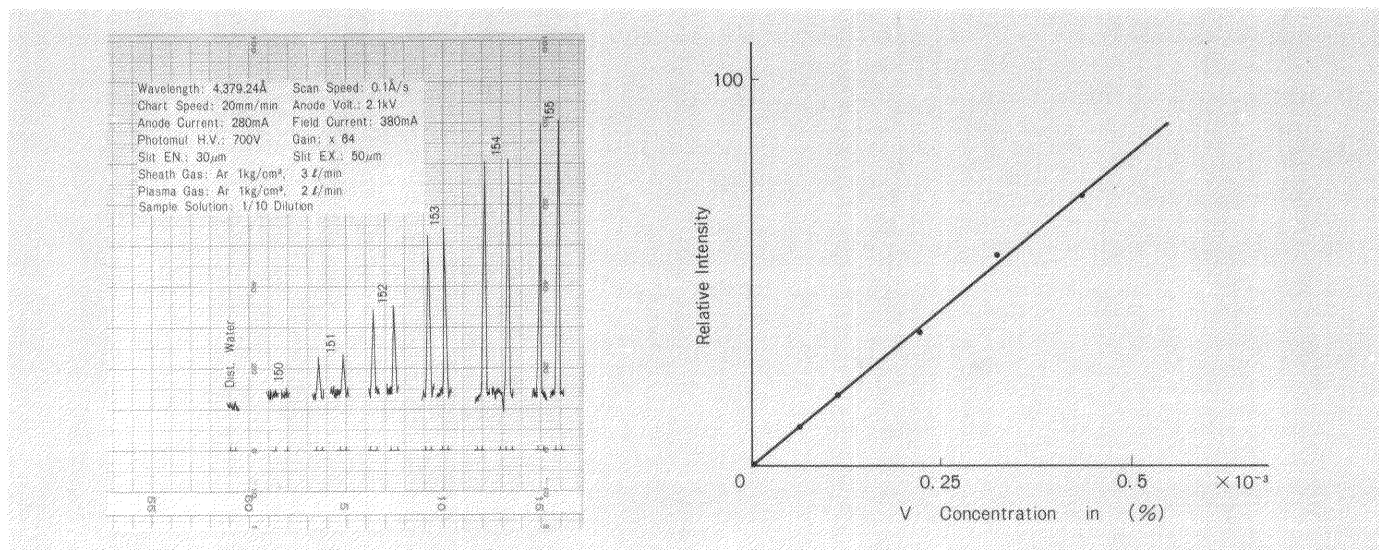


図9 鉄鋼中のバナジウムの測定

表1 鉄鋼標準試料中の各微量金属元素の含有率(日本鉄鋼協会表示値)

		単位 (%)						
金属元素名		Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V
標準鉄鋼No.								
J. S. S. 150		0.36	0.20	0.06	4.14	0.46	0.23	0.006
J. S. S. 151		0.038	1.37	0.47	2.86	0.11	0.053	0.057
J. S. S. 152		0.15	0.44	0.41	1.86	0.66	0.92	0.11
J. S. S. 153		0.23	0.77	0.13	1.06	1.10	1.26	0.22
J. S. S. 154		0.57	1.04	0.21	0.51	1.95	0.68	0.32
J. S. S. 155		0.61	0.10	0.30	0.046	3.00	0.42	0.43

で標線まで薄めて試験溶液とした。

この試験溶液は300形の感度からみると、各元素ともに十分な濃度で存在しているので、各元素の感度に合せて希釈した。

検量線は各元素とも直線性を示しているので、300形で鉄鋼中の微量金属を分析する場合は、標準試料で検量線を作成して定量することが可能であることがわかる。

4. 結 言

本報では300形による種々の測定例の中から大気粉塵と鉄鋼の測定例について述べた。

この2つの測定例からも、300形は短時間で簡単に定性と定量分析が同一機種でできることがわかる。このことは金属分析上、たいへん有利なことはいうまでもない。

■参考文献

- 1) MURAYAMA, S. : Spectrochim. Acta 23A, 773 (1967)
- 2) FASSEL, V. A. : Anal. Chem. 41, 1021 (1969)
- 3) 松平, 島崎, 大石他: 分析機器, 9, 749 (1971)

■その他の参考資料 (最寄の日製産業(株)各営業所へ)

- Technical Data シート No. 3
300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置の共有効果とその対策
- Technical Data シート No. 4
300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置の高周波プラズマ光源と定性分析 (高速波長走査スペクトル記録法)
- Technical Data シート No. 5
300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置による土壌中の金属元素の定量分析

次 号 予 告

FEBRUARY 1973

Vol.16 No.1

巻 頭 言

ルーペから電子顕微鏡へ……………
……………大阪医科大学 学長 細川 修治

展 望

光学装置における二、三の動向……………
……………日立製作所 那珂工場 保田 和雄

報 文

2波長/自記分光光度計による食品添加物の分別
定量——食用色素製剤への応用……………国立衛生
試験所 食品添加物部 第3室長 神蔵美枝子

333形 日立デジタル自動分光光度計の使用経験
——主として検量線曲り補正器について……………
……………水戸赤十字病院 大川義栄 大津みち子
吉川敏子 栗原浩子 関根律子 野上有信

高周波プラズマトーチ溶液分光分析法による

鉄鋼中諸成分の分析法……………新日本製鉄(株)
製品技術研究所 渡辺俊雄 森田矩夫

634形 日立液体クロマトグラフ……………
……………日立製作所 那珂工場
塚田勝男 鷹野重威 藤田一紀 武内静士

フレームレスアトマイザ (Heated Graphite
Atomizer) による原子吸光分析——日製産業(株)
日立理化学機器センター 坂上佳司 田淵博義

550形 日立金属成分自動抽出装置について……………
……………日立製作所 那珂工場
青木 哲 高野信義 橋本 汎 阿部寿美雄

E-507形 日立光電子分析装置……………日立製作所
那珂工場 柴田 淳 竹花洋一 松下 甫

新製品紹介……………数件



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2報)

永井久晃*

1. 緒言

前報では、面倒な前処理なしに、単純な抽出操作だけで正確にPCBを分析するため、ゴーレイカラムを用いて、紙、排水、底質(ヘドロ)を分析した結果について報告したが、今回も同じ目的で、トランスオイル中の微量PCBの分析結果について報告する。同時に、PCB分析に適したバックトカラムによる分析結果についても報告する。

2. ガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフ 023-E形 日立ガスクロマトグラフ

検出器 ECD 63Ni 印加電圧 DC 10V

分離カラム ゴーレイカラム

Dexsil 300 0.5φ×45m

バックトカラム

5% DC-11/ Chromosorb G

DMCS 80~100 mesh

3φ×1m ガラスカラム

カラム恒温槽 200°C

注入口温度 240°C

キャリアガス N₂ ゴーレイカラム 5ml/min

バックトカラム 40ml/min

Diluent gas N₂ ゴーレイカラム 55ml/min

バックトカラム 20ml/min

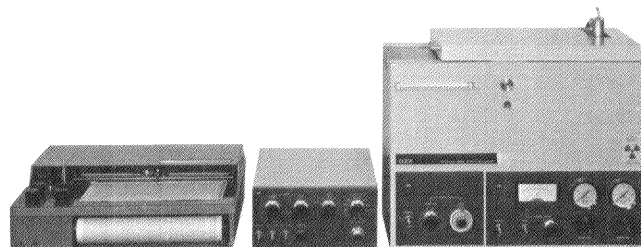
スプリット比 1/8

チャートスピード 5mm/min

3. 結果と考察

3.1 トランスオイル中のPCBの分析

トランスオイル中のPCBは単純にn-ヘキサンで抽出できないので、アセトニトリル-n-ヘキサン分配によらな



EDCを装着した023形日立ガスクロマトグラフ

ればならない。そこで、今回は、トランスオイルを直接ガスクロマトグラフに注入して分析してみた。

試料	PCB含有量	バックトカラムによる分析	ゴーレイカラムによる分析	FIDによる分析
使用後劣化オイル	不明	図1(1)	図1(2)	図1(3)
"	"	" 2(1)	" 2(2)	" 2(3)
"	"	" 3(1)	" 3(2)	" 3(3)
未使用オイル	0	" 4(1)	—	" 4(3)
"	10ppm	" 5(1)	—	" 5(3)
"	100ppm	" 6(1)	—	" 6(3)
KC-500標準試料	10ppm, 100ppm	" 7(1)	図7(2)	

試料(1), (2), (3)は、PCB含有量未知の使用済劣化オイル、(4)はPCBの入っていない未使用オイル、(5), (6)は、(4)にそれぞれ10ppm, 100ppmのPCBを添加した試料である。

図1(1)~図7(1), 図1(3), 2(3)……6(3)に見るとおり、トランスオイルは10分程度で溶出していることがわかる。また、試料(1), (2), (3)と(4), (5), (6)がそれぞれ同系列であることがわかる。

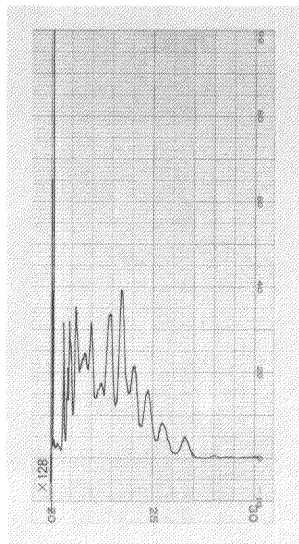


図1(1)

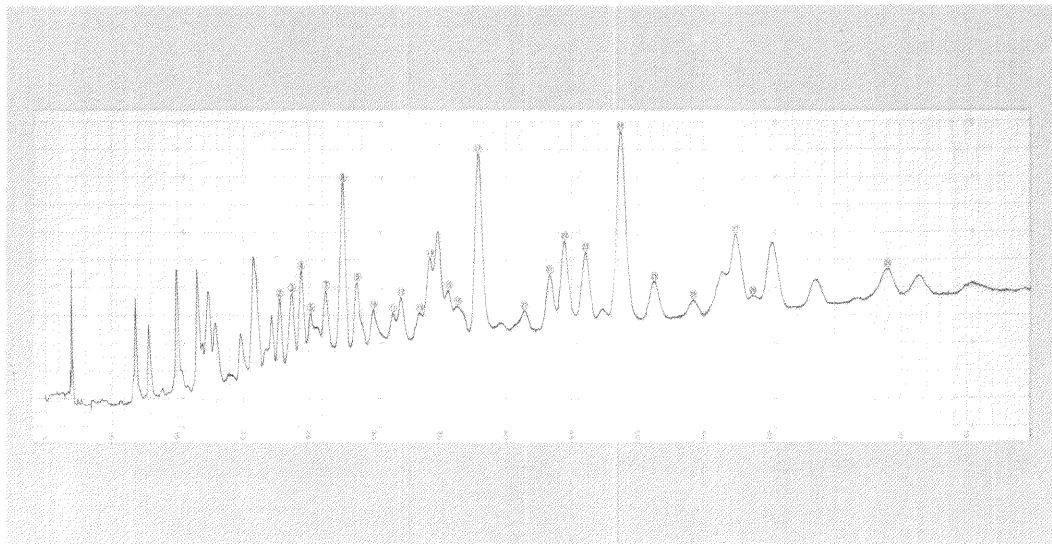


図1(2)

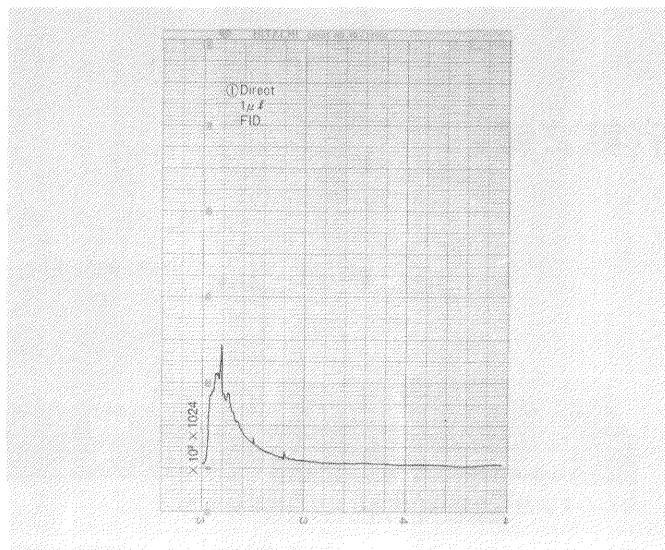


図 1 (3)

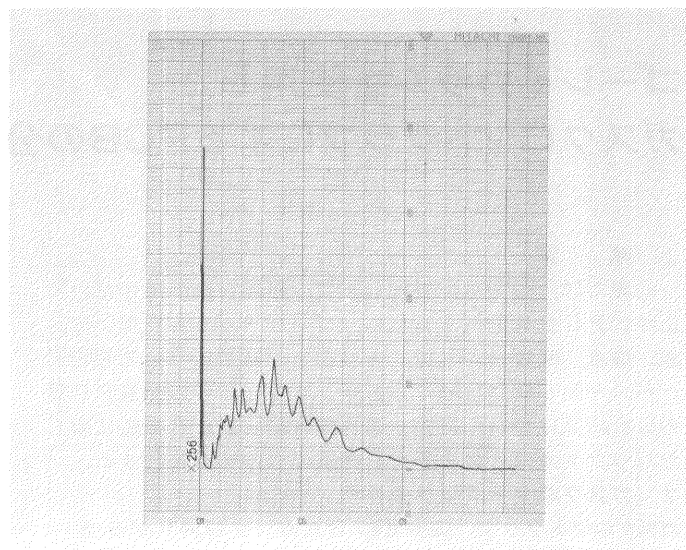


図 2 (1)

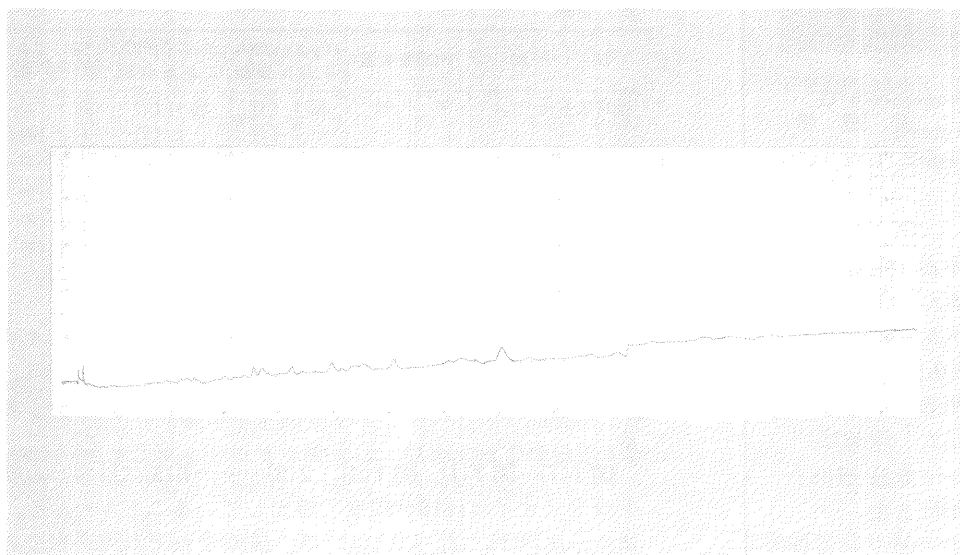


図 2 (2)

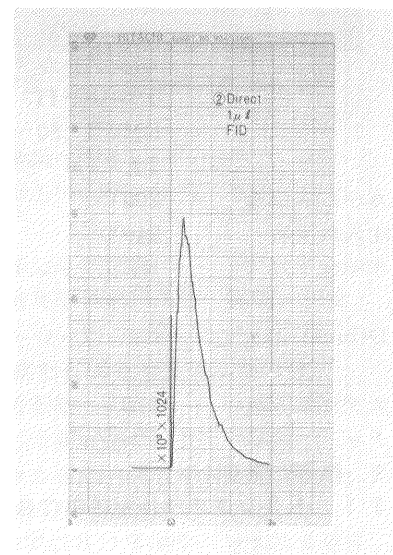


図 2 (3)

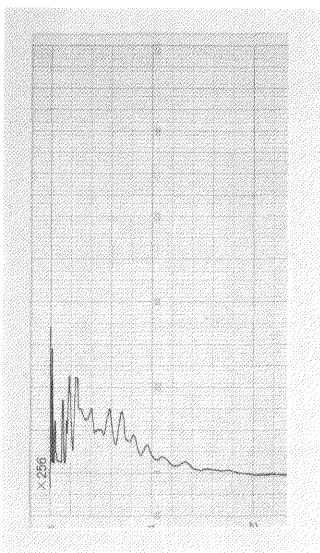


図 3 (1)

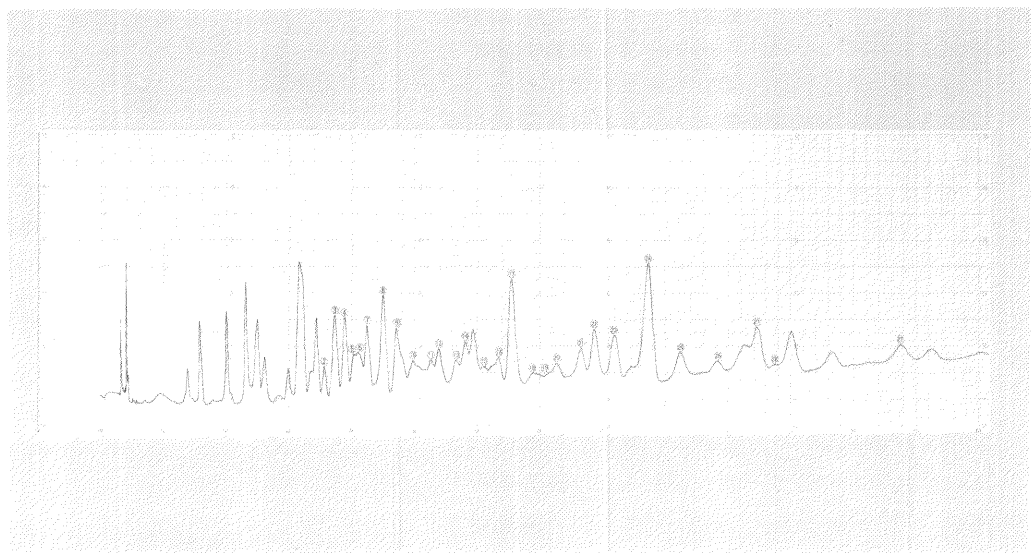


図 3 (2)

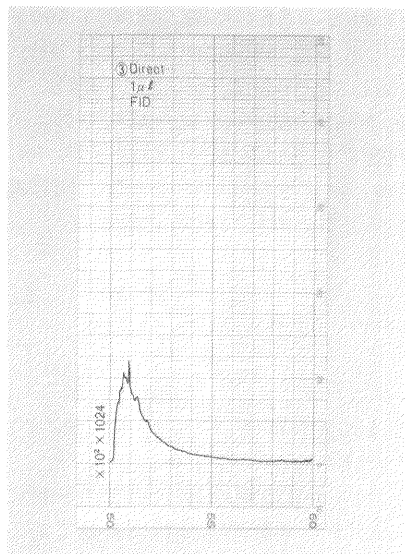


図 3(3)

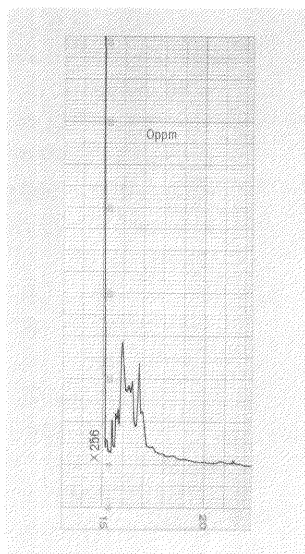


図 4(1)

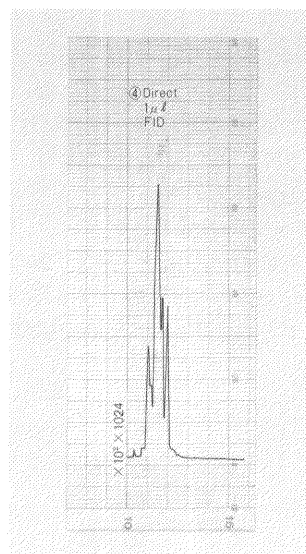


図 4(3)

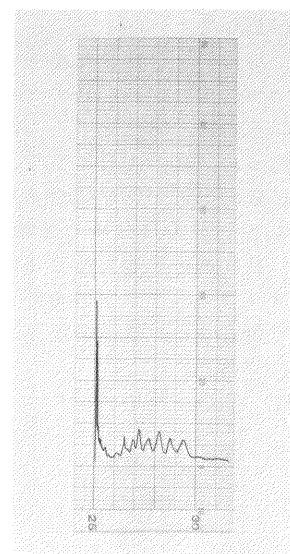


図 5(1)

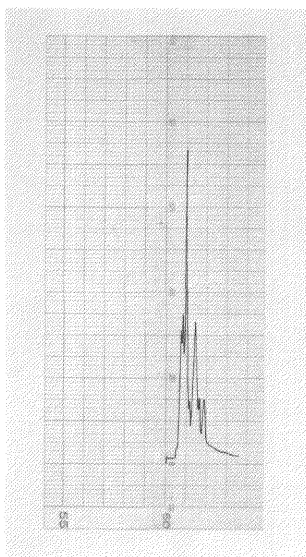


図 5(3)

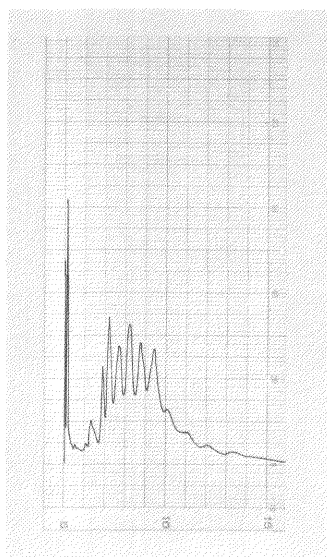


図 6(1)

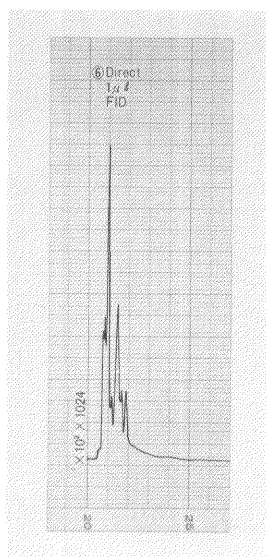


図 6(3)

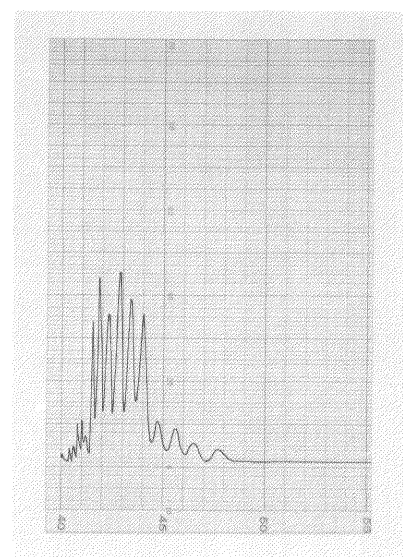


図 7(1)

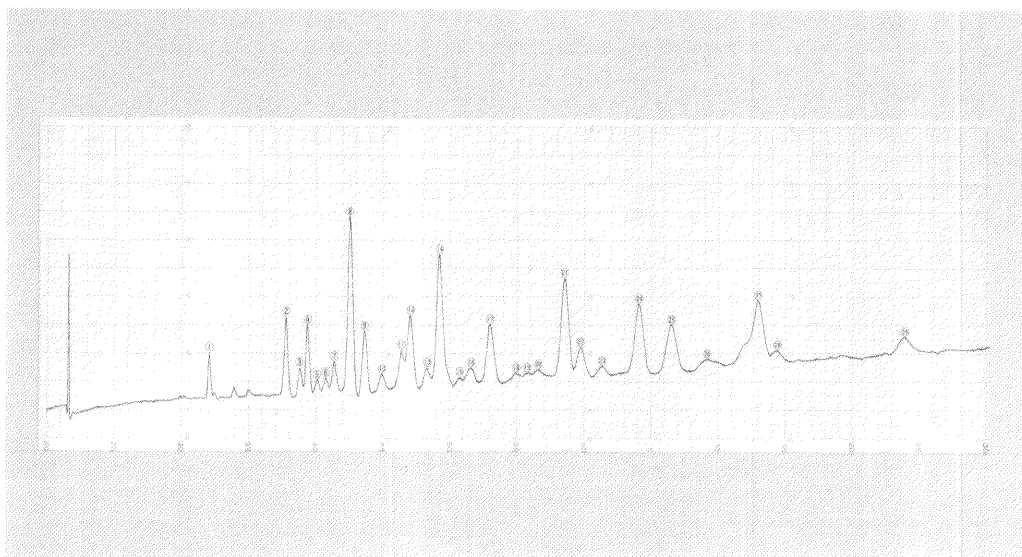


図 7(2)

そこで、パケットカラムを使用して、ECDにより試料を分析してみると、図1(1)、2(1)……6(1)のとおりである。また、図7(1)の標準試料のクロマトグラムと比較してみると、(4)を除いて、いずれもPCBを含有しているように見える。

次に、これらをゴーレイカラムを使用してECDにより分析してみると、図1(2)、2(2)、3(2)となり、また図7(2)の標準試料のクロマトグラムと比較してみると、(1)、(3)にはPCBが含有されているが、(2)には含有されていないこと



がわかる。

なお、PCBを含まない試料(2)と(4)を比べて、(2)のクロマトグラムがPCBのクロマトグラムと似たものになっているのは、劣化オイルのためであると思われる、試料(4)も劣化すれば(2)のようになり、図5(1)、6(1)が複雑になり、PCBの分析が困難になるものと考えられる。

3.2 PCB分析に有効なパケットカラム

PCBを迅速分析するのに有効なカラムとして、2のガスクロマトグラフの条件で示した5% DC-11カラムについて報告する。試料の前処理は単純なn-ヘキサン抽出操作だけである。

(1) 標準試料の分析

試料	
KC-300	図 8
KC-400	図 9
KC-500	図 10
KC-600	図 11

わが国で最もよく使われているKC-300、-400、-500、-600、-1000(=500)のうち、KC-600を除いて、KC-300、-400、-500、には、共通して図中斜線で示した、連続したピーク①②③④がある。特に①のピークは先端が刃のようになっていて、PCBの判定に有効である。したがって、KC-300、-400、-500が混合したような試料の場合は、同じ連続したピーク①②③④が出るので特に有効である。

(2) 測定例

排水	図 12
底質(ヘドロ)	図 13
塗料	図 14
河川底質(ヘドロ)	図 15 (1)
KC-300+KC-500混合標準	図 15 (2)

注 図15(1)、15(2)のみ、チャートスピード 10mm/min.

これらの例のように、ピーク①②③④がPCBの分析に有効であり、このカラムがPCBの迅速分析に有効であることがわかる。

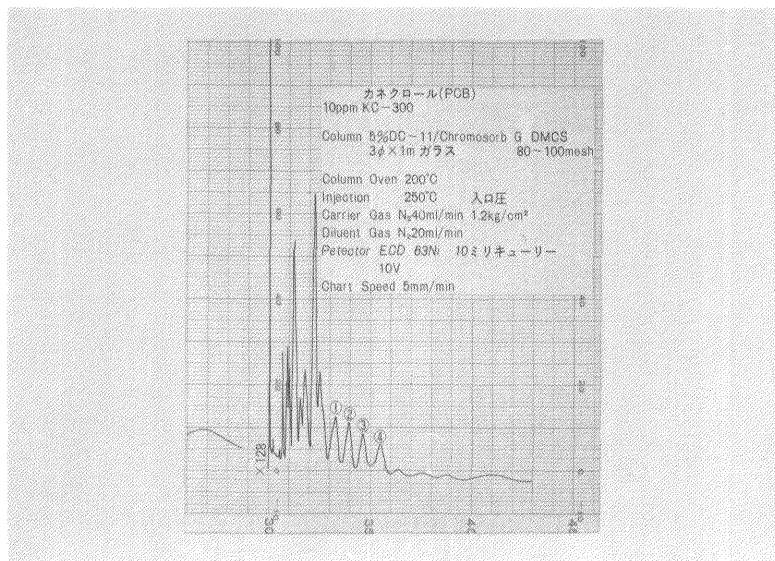


図 8

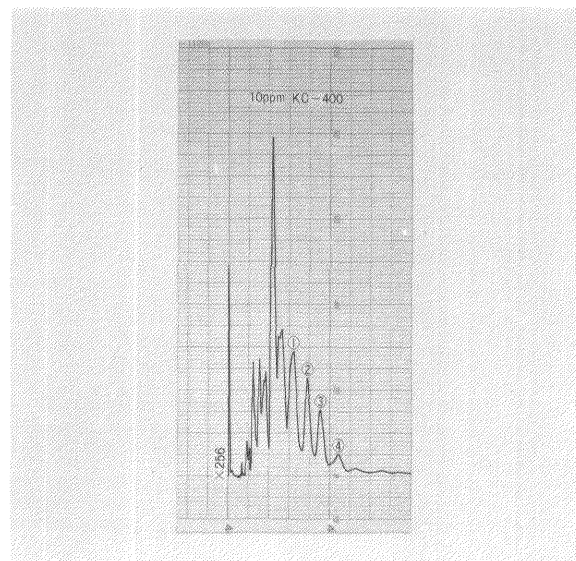


図 9

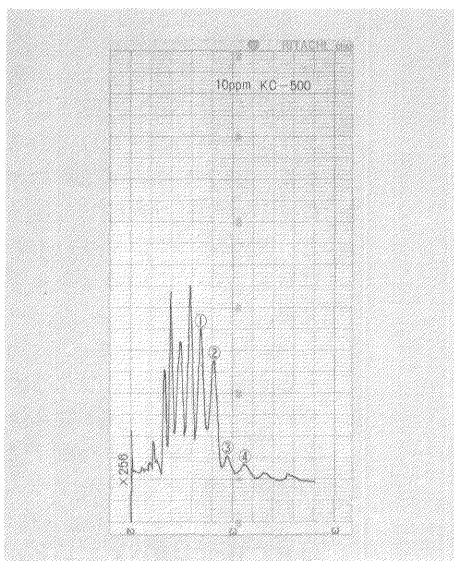


図10

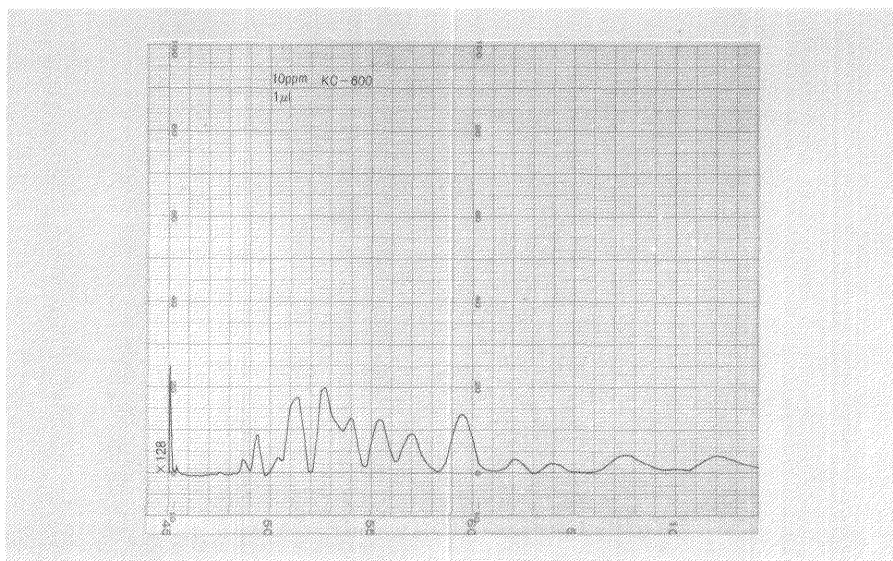


図11

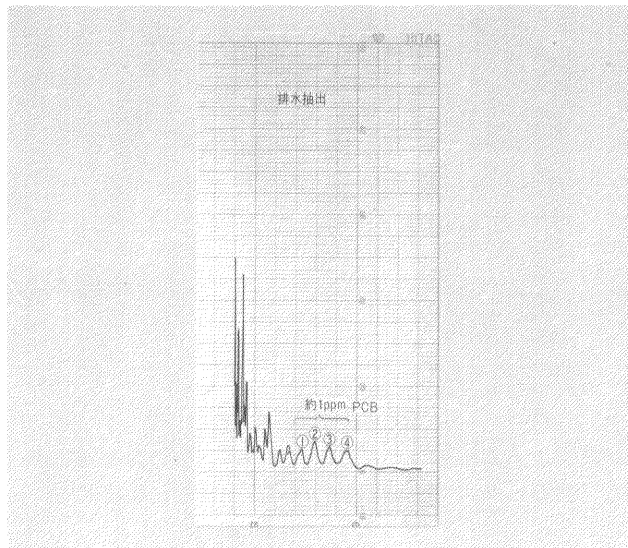


図12

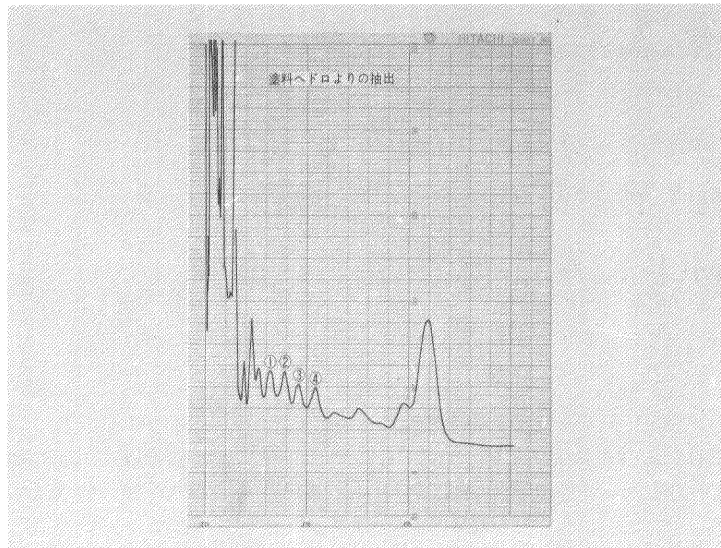


図13

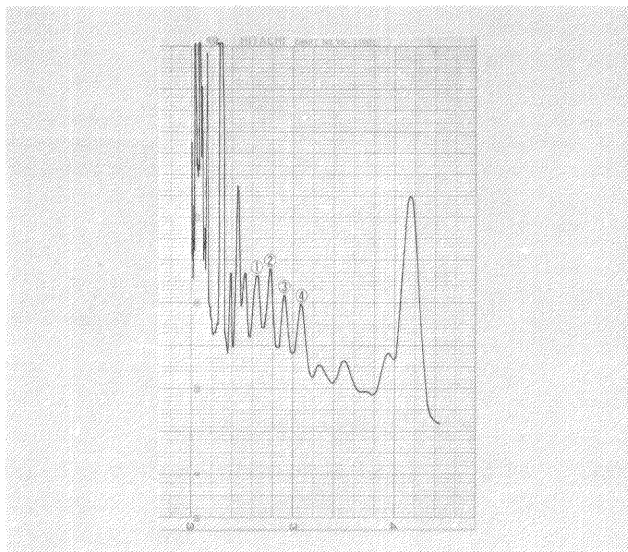


図14

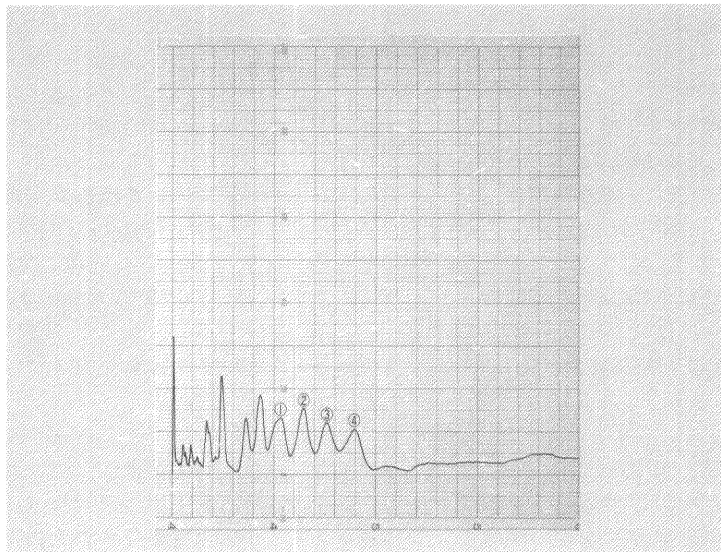


図15(1)

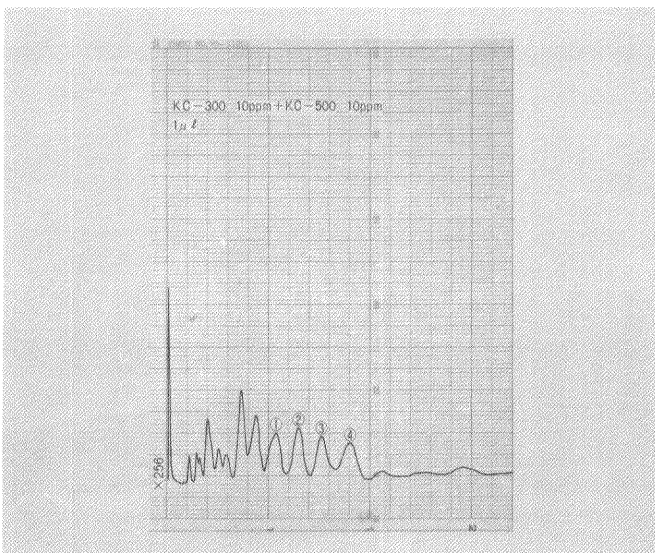


図15(2)

4. 結 論

- (1) ゴーレイカラムを使用すれば、トランスオイル中の微量PCBを直接直入することにより分析できる。同じ直接注入では、パクトカラムでは分析できない。
- (2) 5% DC-11/ Chromosorb G, DMCS 80~100 3φ×1mを200°Cで使用することにより、特にKC-300, -400, -500に共通したピークが出るため、これらの混合した試料の分析には特に有効である。

新製品紹介

分解能 1.4Å 可能

HU-12形の性能を向上させた

HU-12A形 日立電子顕微鏡

このたび、日立では、HU-12A形 日立電子顕微鏡を新たに開発しました。HU-12A形は、電氣的、機械的精度をより高め、分解能を向上し1.4Åが可能となり、さらに、10kVから125kVまでの幅広い加速電圧がえられ、あらゆる分野に適用することができます。また、ICを採り入れたオールソリッドステート化電源は、高い信頼性を保証します。

■特 長

1. 高分解能2Å(格子), 3Å(点間隔)を保証

2. 125KVの加速電圧

分解能・透過能・色収差・明るさ・電子線の可干渉性・試料保護など通常の100kV電子顕微鏡に比べて一段と性能が高まりました。

3. 広い応用範囲に応じた幅広い加速電圧

10kV(走査電子像用)から125kVまで使用目的により広く使い分けることができます。

4. 一段と機能化されたデザイン

防振装置をもつ鏡体とコントロール部の分離、手元で操作できるコント

ロール部、広い観察室と大形蛍光板、装置の作動状態が系統的に一目でわかるプロセスモニタリングシステムなど外観の優美さに加えて機能の面でも細かく行き届いています。

5. 能率的なズームレンズ方式

新方式のズーム式倍率変換システムを採用しています。1個のつまみで倍率を最低から最高へと一挙に変えることができます。しかもこの間焦点位置の変化を自動的に補正しますから焦点ずれがありません。

6. ステレオ撮影が可能

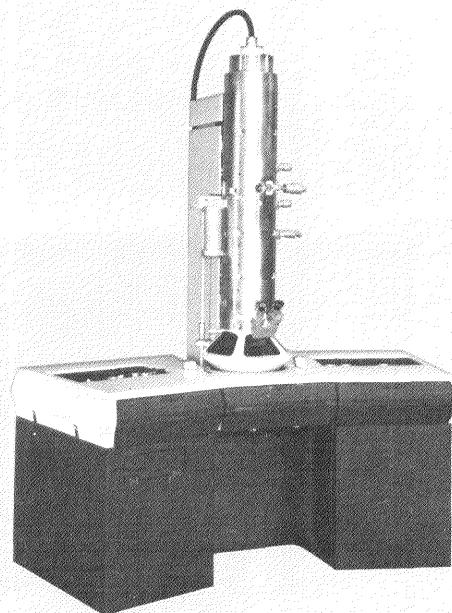
50×～3,000×の極低倍率、最大2mm(全メッシュ像)の広視野、高分解能で±10°のステレオ像を観察・撮影することができます。

7. 操作容易なカメラ室

中心測光式露出計、二重露出防止の自動フィルム送り機構、フィルムへの撮影条件自動記録など新しい機構を採用しています。

8. 全自動化された排気系

ボタンを押すだけで系統的に自動操



作を行なう排気系はほとんど人手を必要とせず、誤操作もありません。

9. ICを含めた全ソリッドステート電源

高い信頼性ととも保守点検が容易です。また据付け面積もずっと少なくなりました。

デジタル4ケタの濃度直読

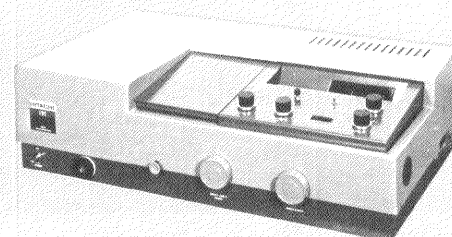
各種の付属装置が使える

191形 日立デジタル分光光度計

このほど、日立では新たに191形 日立デジタル分光光度計を開発いたしました。191形は従来の181分光光度計をデジタル化した装置で、4ケタのデジタルで濃度を表示しますので、読取り誤差がなく、また、%TやABSから濃度を計算する手間が省けます。

J 301形日立デジタルレコーダを接続すれば、測定結果を直ちにプリントアウトします。

可視域形、紫外域形、紫外可視域形の3機種があり、用途に合せて自由にお選びいただけます。





■特 長

1. デジタル表示です。

測定値は4ケタのデジタル表示ですから、読易く、読取り誤差のない正確なデータが得られます。また波長表示もデジタルです。

2. 狭い吸収バンドを鋭く分離します。

スペクトル幅は2nm一定で、大形機なみの分解能です。もちろん検量線はすぐれた直線性を示します。

3. 吸光度スケール 0-2

吸光度スケールは0-2で、高濃度試料のわずかな吸収差を高精度で測定できます。

4. 濃度が直読できます。

%TやABSから濃度を計算する手間が省けます。また、%TやABS(0-2)の表示も可能です。

5. プリントアウトがすぐできます。

J301形日立デジタルレコーダを接続すれば、測定結果を直ちにプリン

トします。また、056形日立卓上記録計も使えます。

6. 広い波長範囲です

紫外、可視、近赤外の195~900nmをカバーします。

7. 広い試料室

セル光路長100mmまで測れます。ごく低濃度試料の測定をはじめ、付属装置も容易に収容できます。

8. 能率的に測定できます。

デジタル波長ダイヤル、レバータッチの光源切換、調整し易い0-100合せなど、すべて容易に操作できます。

9. 付属装置が豊富に揃っています。

101形、102形、181形日立分光光度計共通の付属装置はほとんどすべて使用できます。

■仕 様

形 式	可 視 域 形 (191-0001)	紫 外 域 形 (191-0002)	可 視 紫 外 域 形 (191-0003)
仕 様			
波 長 範 囲	340～900 nm	195～340 nm	195～900 nm
光 源	W ラ ン プ	D ₂ ラ ン プ	WランプおよびD ₂ ランプ
光 学 系	リトロ形グレーティング分光器	グレーティング	I, 440本/mm 200nmプレース
検 知 器	広 域 光 電 管		
波 長 精 度	0.5 nm		
スペクトル幅	2 nm 一 定		
測 光 精 度	0.4%T以内（フルスケール）ABS 0.4にて0.004以内		
測 光 表 示	%T 000.0～100.0 ABS 000.0～2.000 CONC 0000～2100		
セル光路長	10mm 最高100mm		
吸 収 セ ル	ガラスセル	石 英 セ ル	
出 力 端 子	表示 1000 で 10mV, 1V 表示 2000 で 20mV, 2V		

2波長測光 / 自動0合せ / 自動感度合せにより
分析時間を大幅に短縮する

308形 日立デジタル2波長原子吸光分光光度計

このほど、日立では新たに308形日立デジタル2波長原子吸光分光光度計を開発いたしました。308形は2波長測光方式によって2元素を同時に測定できるばかりでなく、バックグラウンド補正や、内標準測定の結果が直ちに得られます。また、自動ゼロ合せ方式および自動感度合せ方式の採用によって、複雑な0合せや吸収感度合せの手数が省け、分析能率は著しく向上します。

■特 長

1. 2成分を同時に測定して、その計算結果が表示されます。

バックグラウンド吸収の補正や内標準測定ができます。

2. 自動感度合せができます。

吸収感度の変化の修正もワンタッチです。

3. 表示値のプリセットができます。

標準液の濃度を記憶させておき、自動感度合せにより濃度直読ができます。

4. 自動0合せができます。

ベースライン合せはワンタッチです。

5. デジタル表示です。

測定値は数字(4ケタ)で表示されます。プリンタを接続すれば印字もできます。

6. ガスの切換がワンタッチです。

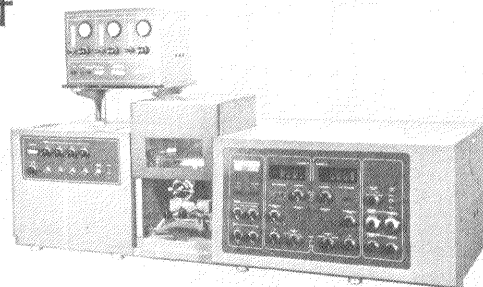
補助流路の調節などのわずらわしい操作は、一切不要です。

7. N₂Oと空気と混合できます。

空気アセチレン炎とN₂Oアセチレン炎の中間温度のフレイムが得られます。

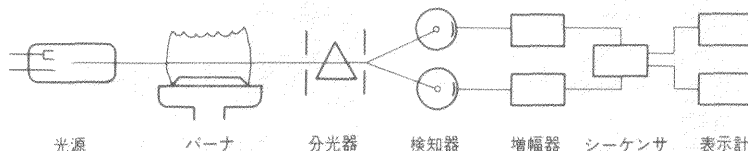
8. フレイムは自動点火です。

フレイムセンサ付きですから、安全確実に点火します。



■308形の測光原理

フレイムを透過した光束は分光器に入射し、2種類の単色光が選り出されて別々の検知器によって受光され、2つの成分が測定されます。測定値をそのまま表示するか、引き算(バックグラウンド補正)あるいは割り算(内標準)の結果を表示するかは、シーケンサによって選択されます。

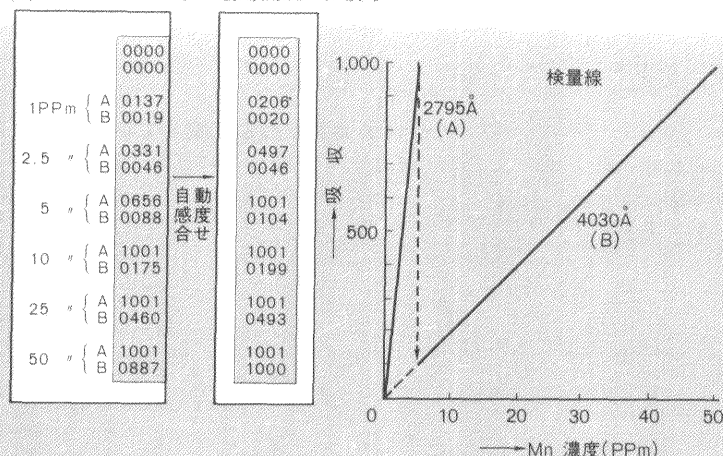


308形の測光原理



■ 2 波長測光方式の測定例

(1) マンガンの広範囲濃度測定例



低感度分析線と高感度分析線の測定値を同時に表示できます。

(2) 2 元素同時測定

自動 ゼロ合せ	0009 0009 0000 0000	自動 ゼロ合せ	0007 0029 0000 0000
Mg 0.05ppm	0224	Mg 0.05ppm	0256
Ca 1.0 "	0150	Ca 1.0 "	0206
Mg 0.1 "	0436	Mg 0.1 "	0488
Ca 2.5 "	0365	Ca 2.5 "	0495
Mg 0.2 "	0880	Mg 0.2 "	1000
Ca 5.0 "	0732	Ca 5.0 "	1000

標準液による吸収を常に設定値に保つことができます。しかも、標準値は任意の値に設定できますから、濃度直読も簡単です。

積分値をデジタル表示

オートゼロ方式を採用

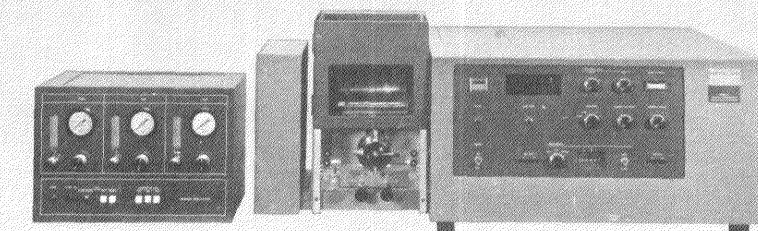
518形 日立デジタル原子吸分光光度計

このほど、日立では新たに518形日立デジタル原子吸分光光度計を開発いたしました。518形は積分値をデジタル表示する高感度の装置で、オートゼロ方式を採用しており、ゼロ合せがワンタッチでできます。さらに、フレイム監視付き自動点火方式、ワンタッチのガス切換など便利な機構を備えています。

■ 特 長

1. 積分値がデジタルで表示されます。
積分値がデジタルで表示されるので、読取りが容易です。
2. Mg0.05ppbを検出します。
高性能スリースロットバーナとロックイン方式増幅器を採用し、市販の原子吸光度計の中で最高の検出限界をもっています。
3. ワンタッチで0合せができます。
オートゼロ方式で、迅速にベースライン合せができるので、測定能率が大幅に向上します(積分、直示モードとも)。
4. 濃度リニアスケールで20倍まで拡大できます。

低ノイズの装置で初めて20倍までスケール拡大できるようになったので、わずかな吸収も明確にとらえます。



5. フレイム監視付き自動点火です。
ボタン操作により確実に自動点火が行われます。また、フレイムに異常があると自動的に燃料コックが閉まります。
6. ガスがワンタッチで切換えられます。
燃料と助燃ガスの2種類がそれぞれ接続でき、電磁バルブによりワンタッチで流路が切換えられます。
7. フレイム温度が任意に選択できます。
N₂Oと空気とを混合して使用できますので、空気アセチレン炎とN₂Oアセチレン炎の中間の温度が選べるので、化学干渉やイオン化干渉を抑制できます。
8. 波長走査速度が2段に切換えられます。
炎光スペクトル測定で、スペクトルの複雑な紫外域は低速で走査し、比較的単純な可視域では高速で走査できますので、測定時間が大幅に短縮され、能率のよい測定ができます。

■ 仕 様

波 長 範 囲 1,900~9,000Å
波 長 表 示 デジタル 4 ケタ
波 長 再 現 性 ±0.5Å

波長走査速度 2 段切換 (100Å/min
1000Å/min)
スペクトル幅 3 段切換 (1.8, 3.2, 18Å)
ランプ点灯方式 矩形波パルス点灯 (3
本同時点灯)
ランプ切 換 タレット式
ランプ電 流 5~20mA 連続可変
バーナ 水冷式スリースロットバーナ
検 知 器 光電子増倍管 R456
増 幅 器 ロックイン式 (FET
スイッチング同期整流、
狭帯域増幅器)
測定モード 原子吸光 炎光
表示モード チェック (%T), 直示
(吸光度), 積分(吸光度)
スケール拡大 ×20まで連続可変
ガス制御部 電気式 4 流路切換
フレイム点灯 電子式フレイム監視付
き自動点火
保安機構 ドレイントラップ安全
装置及びバーナ誤使用
防止装置
消費電力 AC 100V 100W
寸 法 幅1,000×奥行580×高
さ345 (mm)
重 量 約75kg

溶媒抽出操作を自動化し，多数の試料を迅速に処理する

550形 日立金属成分自動抽出装置

一般に，原子吸光分光光度計により金属成分の定量が行われていますが，低濃度試料や干渉が心配されるときは，溶媒抽出を行います。本装置は，この煩雑な溶媒抽出操作を自動化したもので，多数の試料を迅速，確実に処理します。〔抽出方法はJIS K 0102（工場排水試験方法），に準拠〕。

■応用分野

各所の公害計測に関連する分析センターその他の研究所などで多数の試料を迅速，確実に前処理するのに最適です。（特許申請中）

■特 長

1. 煩雑な溶媒抽出操作を自動的にを行います。

干渉成分からの分離と濃縮のための溶媒抽出は煩雑な操作と熟練を必要としますが，本装置は試料の供給から抽出層分取までをすべて自動的にを行い，個人差のない結果が得られます。

2. 再現性がきわめて良好です。

測定データにみられるように，銅イオンの場合，標準偏差（%）で1%以内（原子吸光光度計の測定誤差を含む）のすばらしい再現性が得られます。

3. きわめて低濃度の試料まで効率よく抽出できます。

濃縮操作と有機溶媒効果*とによって，水溶液のまま分析する場合よりも，検出限界はるかによくなります。

注 *有機相噴の場合に，水溶液に比べて感度が変わる（普通は増大する）現象をいう。

4. 短時間に多数の試料を処理します。

1つの試料の処理時間が10分ですみ，サンプリング間隔は5分という速さです。

5. 耐薬品性がすぐれています。

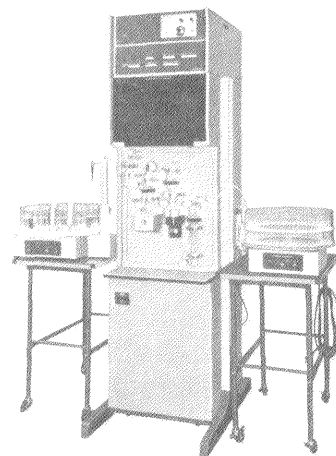
接液部は酸，アルカリ，有機溶媒に耐える材料で構成されています。

6. 操作がきわめて簡単です。

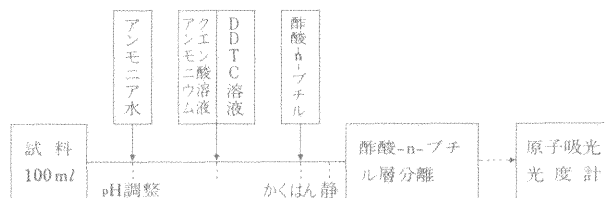
試料供給，試薬添加，容器の洗浄などの操作がすべて自動化されています。また，装置の運転開始，停止はボタンを押すだけですみます。

■原 理

水中の金属成分を抽出するためには，まず pH を調整して錯化剤が働き易い状態にしたのち，マスク剤と錯化剤とを添加し，金属成分をキレートにします。このキレート



が有機溶媒に溶け易いことを利用し，有機溶媒を添加した後よくかくはんすると，金属成分は水層から有機溶媒層に移ります。この有機溶媒層だけを分離して，原子吸光光度計により定量します。



日立金属成分自動抽出装置の分析原理図

高速分離，高感度の，高速液体クロマトグラフ

634形 日立液体クロマトグラフ

このたび，日立では，634形 日立液体クロマトグラフを新たに開発いたしました。634形は，高速分離，高感度の高速液体クロマトグラフで，流路には高压送液ポンプ，高压に耐える内径の小さいステンレス製カラムおよび充填剤を用い，高速分析を可能としました。検出器には紫外光度計（UV）あるいは差動屈折計（RI）のいずれかが組込まれており使用目的に応じてどちらかを選ぶことができます。また検出器は高感度のため微量の試料でも充分検出ができます。

■特 長

1. 高速分析

高压送液ポンプ（吐出圧100kg/cm²）

の使用により，高流速下での分析が可能となり，分析時間は従来の数分の1から数十分の1に短縮されます。

2. 高 感 度

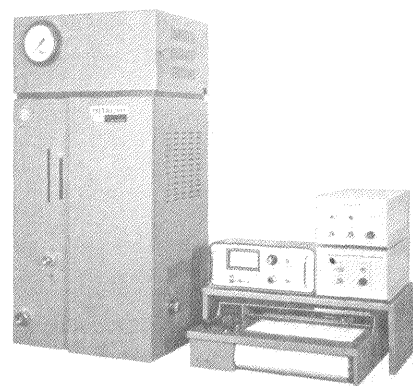
10⁻⁹～10⁻¹²mole（UV）の検出感度があります。

3. 広い応用範囲

医薬品，農薬，食料品，石油化学，合成化学，天然有機化合物（ステロイド，ビタミン，核酸など）の他に従来の液体クロマトグラフィの適用範囲外であった環境汚染物質，化学反応過程の追跡（反応中間体の分析）などの分野にも応用できます。

■仕 様

1. ポンプ



吐 出 圧 ～100 kg/cm²
吐 出 量 0.2～2.4 ml/min
 (50 Hz 背圧0 kg/cm²)
 0.24～2.88 ml/min
 (60 Hz 背圧0 kg/cm²)
接液部材質 ステンレス，ルビーおよびテフロン

2. カラム

内径21 mm×長さ500 mm（4本まで接続可）



3. サンプリング方式

マイクロシリンジによる注入方式

4. 循環恒温槽

設定温度範囲 室温~70°C

(連続可変)

温度制御方式 比例制御方式

制御精度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$

遠心循環ポンプ内蔵

5. ソルベントリザーバ

容量 1 l (2個)

6. 排液ビン

容量 2 l

7. 記録計

入力レンジ 10mV

チャート速度 2.5, 5, 10, 20, 40,
80mm/min(6段切換)

8. UV検出器

波長 254 nm

フローセル 内径 1 mm×長さ10mm (容量 8 μl)レンジ N/L (ノン・リニア), 0.64, 0.32, 0.16
0.08, 0.04, 0.02, 0.01 ABSフルスケール

出力 10mV (吸光度リニア)

9. RI検出器

溶媒屈折率範囲 1.31—1.44 1.40—1.55

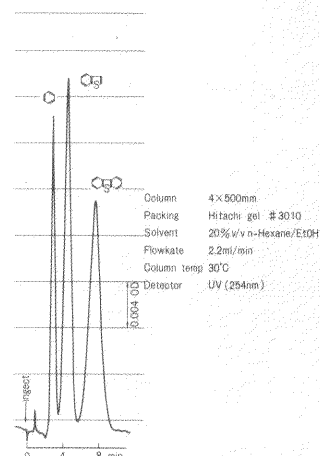
セル容量 5 μl レンジ 128×10^{-5} , 64×10^{-5} , 32×10^{-5} , 16×10^{-5} , 8×10^{-5} ,
 4×10^{-5} , 2×10^{-5} , 1×10^{-5} R.I.U.フルスケール

出力 10mV

10. 電源 100V, 6A 50/60 Hz

11. 大きさ 本体 450(幅)×350(奥行)×900(高さ)mm

電源 525(幅)×300(奥行)×430(高さ)mm

循環恒温槽 205 mm ϕ × 330(高さ) mm

ヘテロ環化合物の分析

PERKIN-ELMER

1220形 高速液体クロマトグラフ

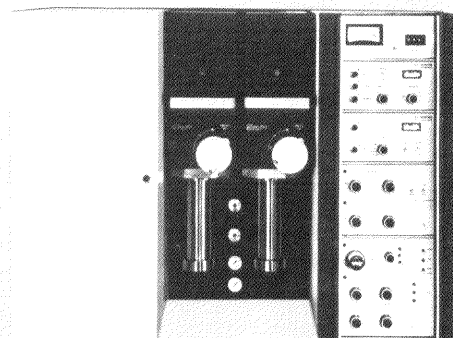
PERKIN-ELMERの高速液体クロマトグラフには、大別して4種の機種がありますが、そのなかでもコンソールタイプとして用途の広い、しかも高性能且つ使用に容易な1220形高速液体クロマトグラフを、ここに紹介します。

1220形は、コンソールタイプの最新形高速液体クロマトグラフです。従って、ご予算に見合った各種の付属品を組合せてご使用になることができます。

この基本形には、ネスターファストが開発し、非常に好評を頂いている定流量ポンプが、使用されております。丁度、ガスクロに於てガス圧力よりもガス流量を調節し、コントロールするように、液クロに於ても溶媒の流量は、その粘性や温度にかかわらず、又、カラムのバックプレッシャーに影響されることなく、設定された通りに、一定流量にコントロールできるものでな

ければなりません。1220形に於ては、カラムの長さ、カラムのタイプ及び溶媒の組合せに関係なく、ポンプを駆動する定速デジタルポンプによって $\pm 0.1\%$ 以内の流量再現性が得られ、前面パネルの制御スイッチで、 0.05ml/min ~ 6.0ml/min の流量を連続的にダイヤルセットすることができます。パーキンエルマーの定流量デジタルポンプは、溶媒が変わったり、カラムの長さが変わっても、又カラムのバックプレッシャーが変化しても、その度にキャリブレーションをやり直す必要はなく、更に、流量の変化は、ベースラインのドリフトの原因となるため、1220形のポンプは、定流量と確実な排液機構をもっており、完全に脈流のないキャリヤーを保証しております。

又、このポンプは、 $3,000\text{psi}$ の耐圧能力をもち、高速及び高分解能分析を行うことができます。ポンプの容量は、 500ml



あり、2個のポンプを同時又は連続して使用できますから容量は $1,000\text{ml}$ となり、一日の分析には、十分な量となります。

1220形は、室温運転のシングル溶媒用が基本形となりますが、このほか、温度制御付恒温槽、デジタルグラジェント及び混合溶媒や、デュアルクロマトグラフ運転用のフルセット、そして、フラクションコレクターGPC等の付属品があり、それぞれ追加された能力はいずれも最高性能のものであります。

〈編集後記〉

□田中先生の巻頭言では、光、電子、励起種による種々の反応、およびこれらを利用した化学反応の解析の分野で、いくつかの新しい分析装置への可能性が示唆されています。

□本号の展望では、日立臨床検査総合システムについての基本的な考え方をご紹介いたしました。

□「高分解能質量スペクトル—安息香酸エステル類への応用」の報文は、本ニュースで初め

て日立データ処理装置を使用した高分解能質量分析の応用例をご紹介したものです。

□京都大学の北沢先生には、115形を浸透圧測定装置として、液剤の品質管理に使用した例を報告して頂きました。

本NEWSに関するお問合せは、下記へご連絡ください。

日製産業株式会社 精機企画室

東京都港区芝西久保桜川町2 第17森ビル

〒105 TEL (03) 501-5311

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
DECEMBER, 1972, Vol.15 No.6

発行 昭和47年12月1日

(年6回 毎偶数月発行)

比良清一

高橋 弘 岩井孝之

株式会社 日立製作所 計測器事業部

東京都港区芝西久保桜川町2 第17森ビル
〒105 TEL (03) 501-7201

印刷所 日立印刷株式会社