THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

FEBRUARY 1974
VOL.17 NO.1

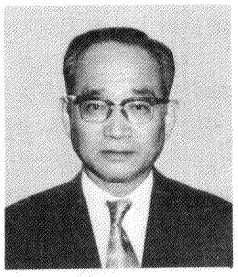
目　次

巻　頭　言

U.D.C. 543.4/5.08 (0:82－4)

機器分析雑感

荒木　峻*



1. 優劣を決めることのむずかしさ

いわゆる公害分析に対して機器分析の果たす役割が大きくなってきているが，それに関連して分析法の統一や測定機器の規格化などが進められている。そのこと自体に異論をさしはさむものではないが，より優れたものの発掘が続けられている中でそのようなことがいかにむずかしいかをつくづく感じる。次の例もそのひとつである。

1968年に作られた排ガス中のNOx分析方法のJISにはいろいろと問題があって今回大改正が行なわれた。内容は従前どおり化学分析法と連続分析法に大別されているが，問題は後者のほうである。数年前まではあまり見るべきもののなかったNOxの連続分析法がこのところ続々とあらわれているのはご承知のとおりである。これらは大まかに分類すると，化学発光法，赤外吸収法，紫外吸収法，電気化学的方法になるが，細かく分けると紫外吸収法で4種類，電気化学的方法で2種類となり，現時点でこれらの優劣を論ずることはごく一部の点を除き不可能に近い。このような場合の判定の根拠にするのは，比較検討のための共通の試料を使っての共同実験である。その結果も大まかに見れば互にそろっているが，細かく見ていくと結構ばらついている。結局取捨の根拠を失い，全部を包含したJIS案になってしまった。これらの方法は，みなスパン調整に標準ガスを使っており，正確さを左右する要素の大半は，標準ガスの濃度の正確さによる。したがって，分析計についてドリフトとか再現性とかいくつかの性能が，ある範囲内におさまっていれば，測定原理がどうあろうと同等とみなしてよいのではないかと思うに至った次第である。しかし，これには大きな3つの前提条件が必要である。それは(1)長期にわたっての安定性が保証されること，(2)妨害成分に対する対策が完ぺきであること，および(3)測定可能の濃度範囲が目的成分の予想される濃度範囲をカバーしていること，である。(1)について，現時点ではデータ不足の方法が多く，速断は許されない。データ不足だから不適格といっては進歩の芽をつむおそれがあり好ましくない。(2)については対策の十分行えるものから甚だ困難なものまでいろいろあり，結局このあたりが方法の優劣の判断の根拠になるといえるであろう。しかし，適用される試料の組成（共存成分の種類と濃度）の関係することであり，同じ“燃焼排ガス”でも重油の燃焼排ガスと清掃工場の排ガスとでは大きな相違があるから問題が複雑となる。このあたりの検討もまだ十分とはいいがたい。(3)については，脱硝技術の進歩で今後NOx濃度は下る一方であろうから，低濃度のカバーできるものがこれからますます必要になるといえよう。

新しいアイデアに基づく優れた方法が生れることは歓迎すべきことであり，これらを育成して行かねばならない。発達の過程で優劣を決めることは避けたいもので

* 東京都立大学 工学部 教授，工博

ある。しばらく泳がせておけばそのうち自然淘汰されるであろう。

2．“メーカーの過保護”と“ユーザーの無知”

分析機器の性能をうんぬんする場合，機器そのものの性能を問題にするのは当然のことであるが，このあたり前のことがわかっていない人をしばしば見うける。こんな話を聞いたことがある。ガスクロマトグラフを購入するに際し，A，B2社の装置を比較したら，A社のほうが目的成分をよく分離できたのでA社の製品に決めたという。選択の根拠が分離の良否にあったとすると，こんなナンセンスな話はない。この人は装置を選んだのではなく，カラムを選んだに過ぎない。ガスクロマトグラフも初期の段階では，流路系の設計が悪いため分離にまで影響した例のあったこともあろうが，現在ではそんなことはおそらくないのではなかろうか。上の例では，A，B2社のカラムの充てん物はもちろん異なっている。本当に装置による分離の良否を調べたかったら，同一カラムで比較すべきであるが，現状では残念ながら互換性がないからそんな実験は簡単にはできない。

この話には2つの問題が含まれている。第1はガスクロマトグラフという機器の性格についての認識の不足である。各種の分光光度計の分解能は光路系の設計で決まってしまうから機器そのものの問題であるが，ガスクロマトグラフの場合の分離能を左右するものは使用者の選択にまかせられたカラムである。化学分析で試薬の使用を誤ったためにうまく行かないのに，天びんやビューレットのせいにする人がどこにいるだろうか。第2は使用者をしてそのようなところに判断の基準をおくようにさせた責任の一部はメーカーにありといいたい。メーカーが担体も含めて充てん物の開発を行った功績は大きいが，至れりつくせりのサービスでユーザーが“過保護”されたため，上記のような認識不足に陥ったといわざるを得ない。自動計測のためのガスクロマトグラフになると話はちょっと違ってくると思うが，実験室用分析機器に関する限りガスクロマトグラフに限らず“過保護”にならぬようメーカーに望みたい。また，ユーザーの責任において解決すべき問題をメーカーにかぶせることは，ユーザーの無知をさらすものであり，装置が便利なものになるにつれて装置そのものに対する関心が薄れていく。これはおそろしいことだと思う。

3．分析機器は成長を続ける

今，試みにアメリカ化学会の“Analytical Chemistry”と日本分析化学会の“分析化学”の掲載論文のうち，機器について何らかの工夫がされ，それが図で示されている論文を拾ってみる。前者の場合は全論文の約⅓を占めているのに，後者は⅕ないし⅙に過ぎない。これはほんの数冊を調べただけであるから，そう決めてしまうのは早計かもしれないが，彼我の格差が大きいのは小生の予想していたとおりであった。分析機器をできあがったものと考え，機器そのものには一切ふれないで，使うことだけを考える人の何と多いことだろう。使い方の工夫ももちろん大切なことではあるが，新しい情報は新しい機器から生れる。新しい機器とまではいかなくても，ちょっとした工夫でよりユニークな応用が生れることは必定である。メーカーにとっては下手にいじってもらいたくないところであろうが，分析機器の進歩のためにはむしろ「いじってもらうこと」に協力すべきところであろう。つまり，一歩を進めて，いじれる余地を残した装置を積極的に作ってもらいたいものである。

次号予告

APRIL 1974 Vol. 17 No. 2

展望

省エネルギ時代の計測器……日立製作所 那珂工場 副技師長 酒井 馨

報文

低温における有機化合物の遠赤外スペクトル……大阪大学 工学部 日根野正和 教授 吉永 弘

NMRスペクトルによるグルタミン酸含有ジペプチドの配列決定……北海道大学 農学部 葛西隆則 教授 坂村貞雄

テルペン類の自動液体クロマトグラフィ 広島大学 理学部 助教授 中山 充 平岡三津子 教授 林 修一

634形日立液体クロマトグラフによる応用例……日立製作所 那珂工場 藤原喜延 岩渕 等 浜野吉政

原子吸光分析法の耐火物への応用(II)……新日本製鉄㈱ 設備技術センター 蔵本辰夫 岡村俊策 野村高照

501形日立ゼーマン原子吸光水銀分析計について……日立製作所 那珂工場 小泉英明 関 貴和夫 水野 智 内野興一

MPF-4形日立分光けい光光度計用時間分解測光装置の応用……日立製作所 那珂工場 野上太郎 大西 靖 福田健二

化学イオン化マススペクトロメトリ……日立製作所 那珂工場 田島英司 望月康平

コレステロール胆石生成機転の走査電子顕微鏡による観察……東京大学 医学部 大菅俊明 三田村圭二 日製産業㈱ 日立理化学機器センタ 松本健次

新製品紹介……

U.D.C. 543.422.4:535.217－31:546.172.6－31

報　文

紫外線照射ランプを内蔵した115m長光路赤外分光光度計

八巻直臣* 鈴木正臣** 田中敏之***

1. はじめに

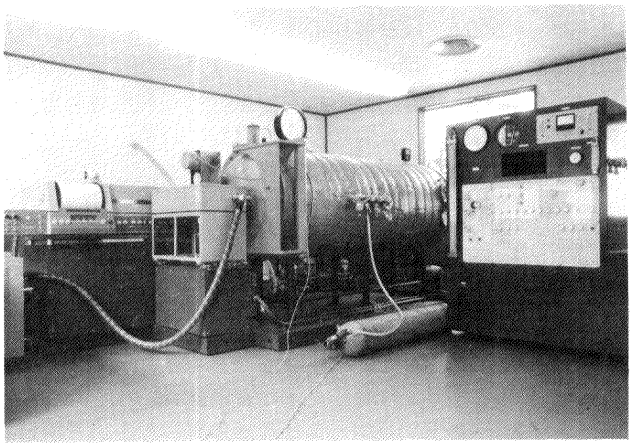
いわゆる光化学スモッグとは，自動車排ガスなどに含まれる炭化水素と窒素酸化物が太陽光からの紫外線の作用を受けて光化学反応を起し，オゾンやパーオキシアシルナイトレート(PAN)などのオキシダントやアルデヒド類などを生成する光化学大気汚染であることが知られている。わが国で光化学スモッグによると思われる被害は，1970（昭和45）年6月に千葉県木更津市とその西部地域で起り，同年7月には東京都杉並区の東京立正高校で重症被害者が出るにおよび，新しい大気汚染として大きくクローズアップされた[1]。その後被害は各地に拡がり，45年には被害地域が関東地方の4都県であったものが，46年には大阪府，愛知県でも起り，47年には関東，中部，近畿，中国の13都府県で被害届があるなど，広域化の傾向を示している[2]。これらの被害の中には，ロサンゼルス形の光化学スモッグでは起らないといわれている重症被害者が含まれていること，またオキシダント濃度と被害が結びつかない場合があるなど，未解決の問題が残されている。

光化学大気汚染の原因究明に関する研究としては，光化学スモッグを人工的に発生させる装置として，種々な形のスモッグチャンバが用いられている。これらは光化学反応を行うチャンバーに自動車排ガスや窒素酸化物および炭化水素の混合物を導入し，紫外線を照射して，窒素酸化物や炭化水素，および反応生成物をそれぞれに適応した測定器で測定し，発生状況を研究するものである。一方，長光路赤外分光光度計のセルに紫外線照射装置を装着し，セル内で光化学反応を行わせながら，赤外分光光度計で反応経過を追跡する研究も行われている[3),4)]。

長光路赤外分光光度計の光化学大気汚染研究への応用は，特に，未知物質の発見などには有効と考えられ，著者らの研究室において紫外線照射装置を内蔵した115m長光路赤外分光光度計を試作したので，この装置の構造および機能について報告する。

2. 装　置

本装置の機能系統図を図1に示す。赤外分光光度計は日立225形を使用し，長光路セルは長さ270cm，内径75cm，内容積は約1.2m³で，材質はSUS 27である。セルには金蒸着した3枚のミラーが内蔵され，赤外分光光度計からの光は，図2の光学系統図に示すように外部取出光学系およびKBr窓を経てミラー間2.4mを24回往復し，セル内で約115mの光路を得るように設計されている。排気系は1,500 l/minの油回転ポンプおよび3,200l/sの油拡散ポンプから成り，排気開始後約20分で10^{-3}Torrの真空度を得ることができ，最高到達真空度は10^{-6}Torrである。セル内の温度制御には熱交換器，冷凍機，ヒータ，循環ポンプが設けられ，5～60℃の範囲で任意の温度に設定できる。温度検知器は



115m長光路赤外分光光度計

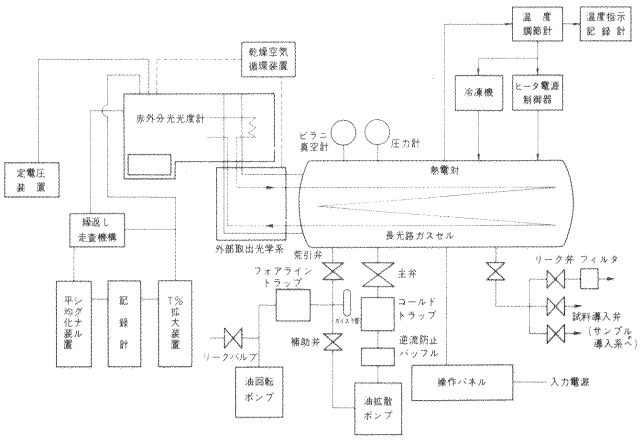


図1　長光路赤外分光光度計機能系統図

*　公害資源研究所 公害第二部長，工博
**　公害資源研究所 公害第二部 第一課長
***　公害資源研究所 公害第二部 第三課 研究員

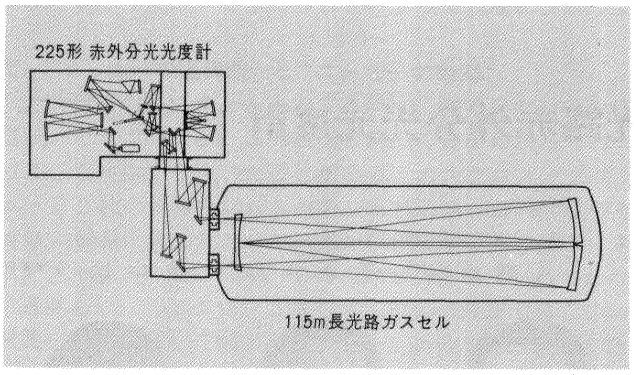


図2 長光路赤外分光光度計の光学系統図

セル内に取付けてあり，±1℃以内の温度制御が可能である。

光化学反応を行うための紫外線照射装置としては，セル内部上面に沿って12本の紫外線照射ランプ（長さ 235cm）が配置されている。照射光量は，セル中心部で12本点灯時，約 744μW/cm^2・100Å（3,600Å付近）であり，全紫外線量（3,000～4,000Å）はセル中心部で約6,000μW/cm^2，セル最下端部で約3,150μW/cm^{2}となる。紫外線強度計の受光器はセルの最下端部に配置されている。この紫外線照射ランプは**図3**に示すような分光特性を有している。

3. 性能試験結果

3.1 効 率

多重反射形長光路赤外分光光度計は鏡面での反射によるエネルギーのロスが避けられないが，本装置では，**図2**に示すように赤外分光光度計の光源から出た光は，外部取出光学系の10枚の鏡面および長光路ガスセル内の鏡面間で24往復する間に計57回反射し，また厚さ30mmのKBr窓を2回透過する。この間の反射および透過効率はセル内を高真空にした状態で対照側との光量比較を行うことによって求めることができる。その結果，**図4**に示すように，1,000cm^{-1}付近で27%の効率が得られたが，この効率は実用上きしつかえのないものである。本装置では外部取出光学系の部分は真空にできないため，この部分に存在する二酸化炭素および水蒸気の影響を受け，これらの吸収帯での効率の低下が見られるのはやむを得ない。

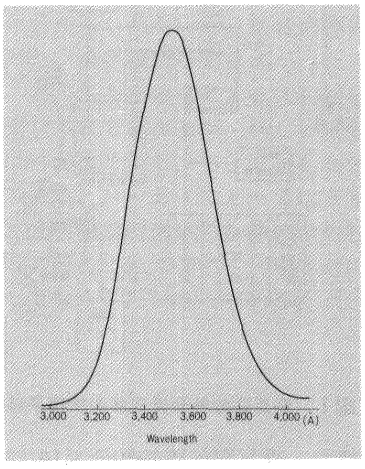


図3 紫外線照射ランプの分光強度特性

3.2 メタン，一酸化炭素，二酸化硫黄の測定

長光路ガスセル中に低濃度で存在するメタン，一酸化炭素，二酸化硫黄を測定した。希釈ガスとして高純度N_2を用い，高真空にしたセルにN_2ガスを流しながら所定量のサンプルガスを導入し，760mmHgにして測定し，さらに380mmHgまで減圧し，N_2ガスで再び760mmHgにして前者の½濃度の検体として測定を行った。この操作を繰返して，各物質の検出下限界濃度を測定した。メタンの例を**図5**に示す。メタンの検出下限界は0.25ppmであり，一酸化炭素，二酸化硫黄はそれぞれ1ppmであった。

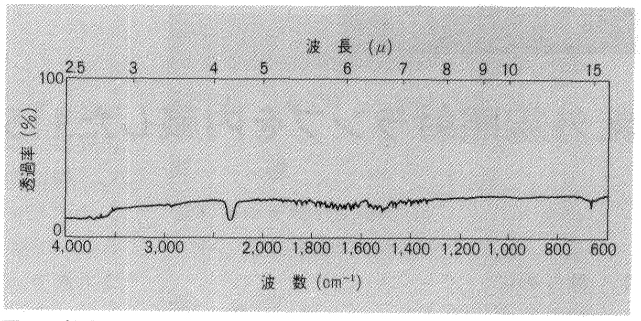


図4 効率スペクトル

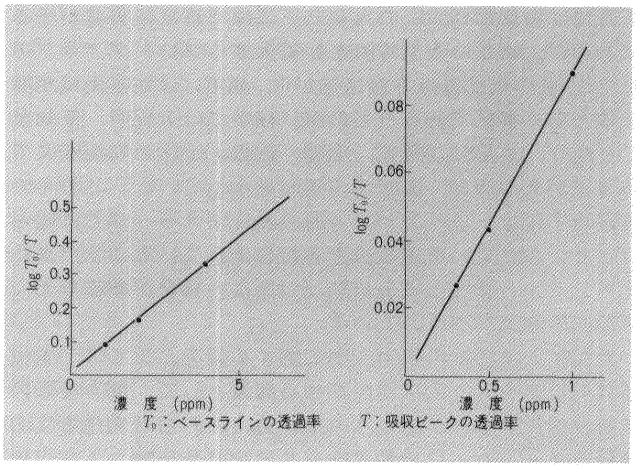


図5 CH_4の検量線

4. 光化学反応実験

高真空にした長光路ガスセルにボンベ空気を50l/minの流速で流しながら，注射器で一酸化窒素7mlおよび1-ブテン7mlを導入し，1気圧になるまで空気を流す。セル内雰囲気を十分攪拌した後，反応前の赤外線吸収スペクトルをとり，次に紫外線照射ランプ12本のうち，中央の8本を点灯して攪拌しながら15分間紫外線を照射し，攪拌および照射を止めて，赤外線吸収スペクトルをとった。以下同様にして，最初の1時間は15分ずつ，それ以後は30分ずつ紫外線を照射し，その間の赤外線吸収スペクトルをとり，変化を調べた。その結果を**図6**に示す。

(a)の紫外線照射前のスペクトルでは3,080cm^{-1}，2,970cm^{-1}，および911cm^{-1}付近に1-ブテンの吸収が見られ，一酸化窒素は吸収強度が小さいので判別しがたいが，900cm^{-1}付近に吸収が見られる。その他にボンベ空気中に含まれるメタン（3,020cm^{-1}付近），二酸化炭素（2,320cm^{-1}付近および670cm^{-1}付近），一酸化炭素（2,200cm^{-1}付近）および水蒸気（1,800～1,400cm^{-1}）の吸収が見られる。また，980cm^{-1}付近の吸収は1-ブテン中に含まれるブテン異性体と推定される。15分間紫外線照射したスペクトル(b)では1-ブテンおよび一酸化窒素の減少が認められるほか，1,620～1,590cm^{-1}に二酸化窒素の吸収が見られ，さらに1,750cm^{-1}付近

にカルボニル化合物のものと推定される吸収が見られる。(c)〜(f)のスペクトルでは，(c)で一酸化窒素の吸収がなくなり，1-ブテンは徐々に減少している。一方，二酸化窒素は30分照射で最大の吸収強度を示し，その後徐々に減少し，120分照射後には完全に消滅する。また，1,750cm^{-1}のカルボニルの吸収は紫外線照射とともに増大し，これに対応して1,852cm^{-1}，1,739cm^{-1}，1,300cm^{-1}，1,163cm^{-1}，794cm^{-1}に吸収が現われるところから，これらはPANの吸収と推定される[5]。これらの吸収は照射120分で飽和に達し，少なくとも一昼夜は安定に存在する。

なお，この反応条件ではオゾンの生成が予想されるが，オゾンの吸収帯（1,052cm^{-1}）付近には吸収が見られない。これはオゾンの不安定性のため，照射後のスキャン中に変化したものと考えられる。オゾンはボンベ空気中に存在させた場合も徐々に減少するが，この場合，未反応のブテンとの反応によって消費されることも考えられる。

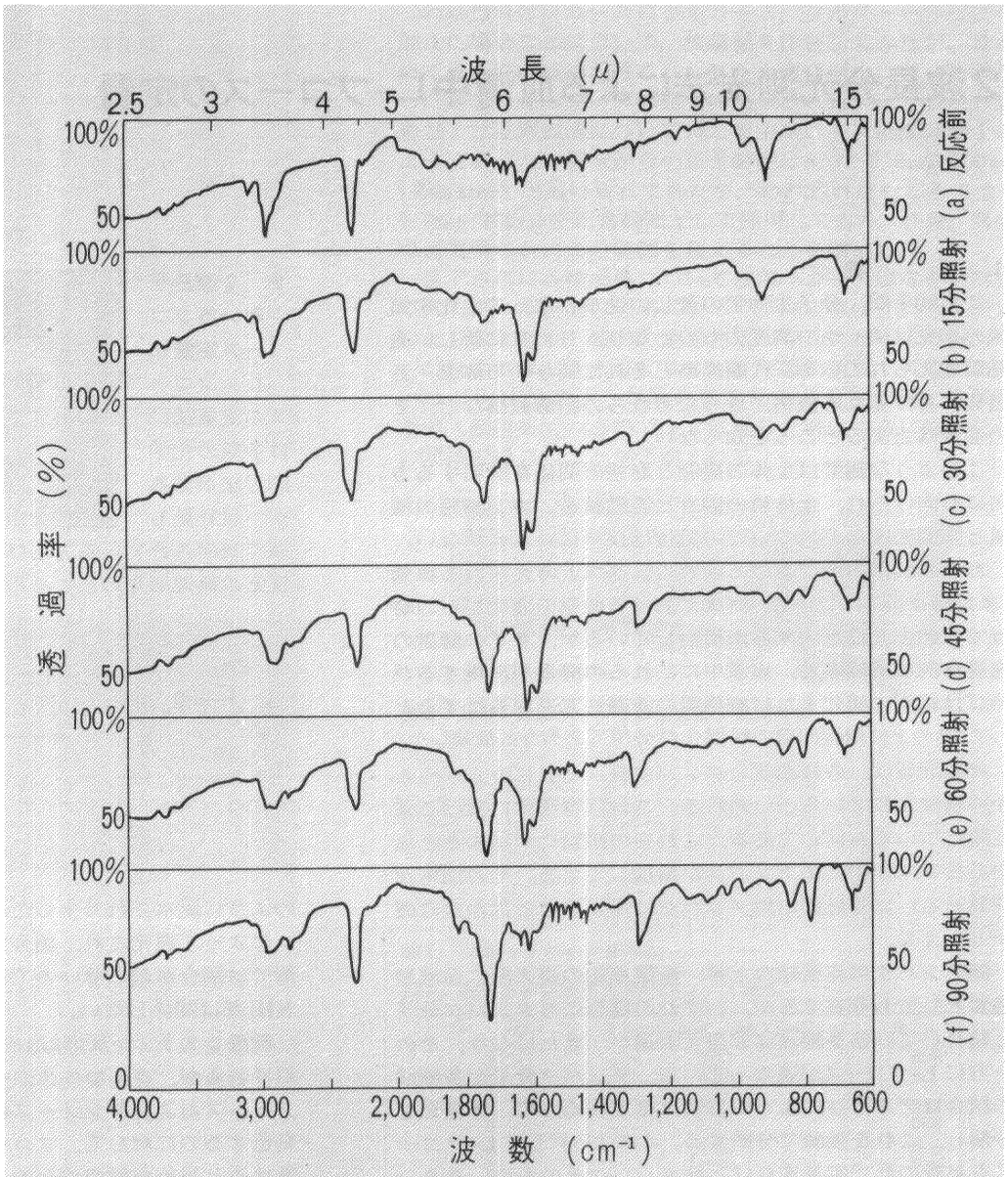


図6 一酸化窒素と1-ブテンの光化学反応スペクトル

5．おわりに

長光路赤外分光光度計は低濃度で存在するガス状物質の測定や反応による変化を解析するのに有効であるが，特長として第1にあげられることは，得られる情報が赤外線吸収スペクトルであることである。したがって，未知・既知物質を問わず，そのスペクトルが得られ，吸収が重ならない限り，妨害物質の影響はないといえる。しかし，大気をサンプルとする場合は，大気中に含まれる水蒸気（気象条件によるが，10,000〜40,000ppm）の吸収の影響を避けるため，通常は乾燥空気を用いる場合に限定される。また，赤外分光光度計ではスキャンに一定時間を要し，複数成分を連続測定することができないという問題点もあることを指摘しておきたい。

■参考文献

1）環境庁大気保全局：官公庁公害専門資料，**8**，(1) 85 (1973)
2）斎藤正紀：PPM，**4**，32 (1973).
3）Tuesday, C. S.: "The Atmospheric Photooxidation of trans-Butene-2 and Nitric Oxide" in "Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere" edited by Cadle, R. D., P. 15 (1961) Interscience Publishers, New York.
4）Stephens, E. R.: "The Photochemical Olefin-Nitrogen Oxides Reactions", ibid., p. 51.
5）Stephens, E. R.: "The Formation, Reactions, and Properties of Peroxyacyl nitrates (PANs) in Photochemical Air Pollution" in "Advances in Environmental Sciences and Technology" edited by Pitts, Jr., J. N, Metcalf, R. L., Vol. 1, p. 119 (1969) Wiley Interscience, New York.

U.D.C. 543.422.5:611—018.54:547.455.562.7.062

2波長分光測光法による血清中L-フコースの定量

坂岸良克* 梅田哲彦**

1. 緒　　言

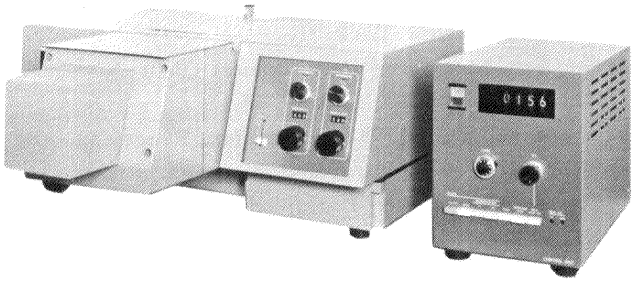
この20年間，分子生物学の著しい進歩によって生化学領域の知見は深くかつ高度のものとなり，日に日に新しい発見が加えられている。代謝経路とそれに関与する酵素，各過程における反応機構，さらにそれらの制御機構など，その進歩は止まるところを知らない。

このような趨勢は生体の機能と形態の関係を解明する方向にも向けられ，生体膜の働きと能動輸送，ガン細胞の増殖と空間密度などについての報告は枚挙にいとまがない。

われわれは局所における病態の伝達体と考えられる血漿（または血清）について，病巣における細胞の変化がどの時点でどのように反映するか検討しているが，多くの酵素の逸脱を例にあげると，血流中にこれらの酵素が出現するためには細胞の壊死または細胞膜の透過性亢進が先行するとして，その上に細胞間質の粗鬆化が必須であろうと推論した。

細胞間質は，各種糖質とタンパク質，それにカルシウムから構成されているといわれる。これは腎小体における基底膜についても同じである。これらの粗鬆化が始まると血中あるいは尿中に糖タンパクが増加してくる。その由来が間質あるいは基底膜の糖タンパクに帰することはかなり確かといえる。

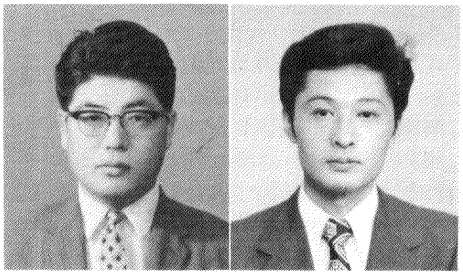
糖タンパクは赤血球など単一遊離細胞の膜表面に血液型物質としても存在するが，いずれの場合にもタンパク分子と結合している多糖鎖は非還元末端が二またになり，その一方にL-フコースが連なっている。タンパク分子と多糖鎖の結合はアルカリによって容易にはずれるので，多糖鎖を分離し，これを強酸で分断する。このようにしてL-フコースを単独の形で定量すれば，糖タンパクそのもの，あるいは間質の粗鬆化の程度をこの値から推定することができるはずである。われわれはこのような立場からL-フコースの定量にかなりの力を注いできた[1)2)3)]。最近，2波長分光測光法によって血清L-フコースの定量を行ったところ，従来の値に比べてはるかに精度の高い成績を得たのでここに報告する。



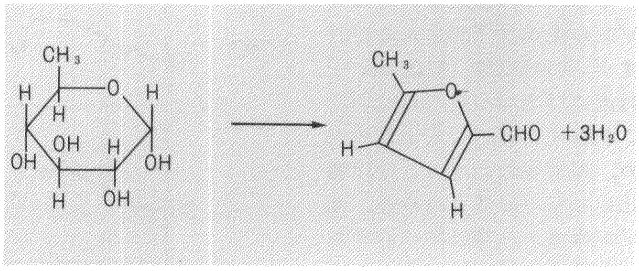
156形 日立ディジタル2波長分光光度計

* 埼玉医科大学 生化学教室 教授，医博
** 埼玉医科大学 生化学教室

2. 2波長を用いるフコース定量法



L-フコースの定量法には多数の化学的方法があるが，現在最も多く利用されている方法は硫酸システィン法である。この反応の原理は今のところ不明であるが，強酸によって



のように脱水されて生じたメチルフルフラールがシスティンによって還元され，縮合するものと思われる。他の還元剤では縮合が起らないので－SH基が必要と思われるが，NH_2基は関係しない。

硫酸システィン反応はL-フコースの他の糖についても利用されるが，グルコース，リボース，フルクトース，ガラクトースおよびマンノースについては試薬を加えるだけで発色するのに対して，フコースとラムノースについては加熱すると呈色が鮮明になる。また，時間の経過とともに前者は呈色が減退するが，後者はむしろ増強される。これらの吸収曲線は図1に示すとおりである。図から明らかなように，各吸収曲線は左右対称で，両群の最大吸収波長はそれぞれ410および400nmである。そこで，これらの混液中のフコースを比色する場合，対称型を利用して他糖の吸収を消去することが工夫された。これがDischeとShettles[4)]の方法で，かれらは硫酸システィン反応を3分煮沸法とし，396nmと430nmの吸光度の差ΔEを使ってフコースの検量線を作成した。この両波長における吸光度はグルコースなどでは全く等しいので，この吸収はフコースの吸光度から消去することができる。この関係を図示すると図2のごとくになる。すなわち，A物質と共存する夾雑物BをAの最大吸収波長λ_2における吸光度と等しい値の波長λ_1を選んで消去し，λ_2およびλ_1における吸光度の差ΔEを求めれば，この値はA物質そのもののλ_2およびλ_1における吸光度差ΔEと等しくなる。ΔEはまたそのものの濃度とよい直線比例関係にあるので，この値を求めればよい。曲線B

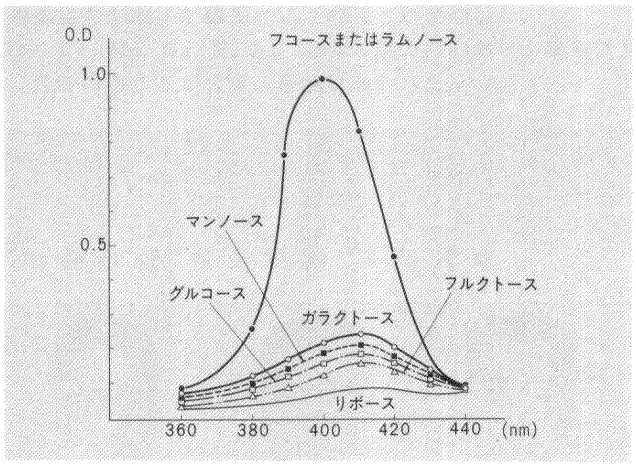


図1　発色24時間後の各種単糖液の吸収曲線

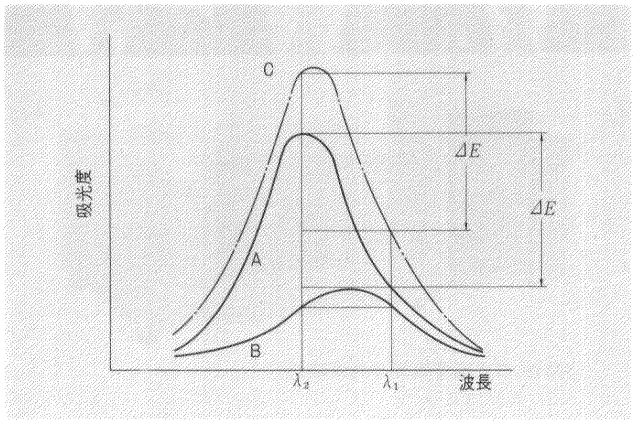


図2　2波長測光と吸収曲線

が左右対称型であれば，λ_2とλ_1はかなり任意に選ぶことができる。

Winzler[5]によって記載された血清フコース定量法では，396および430nmにおける吸光度の差ΔEを二重測定で用手法により求め，試薬実験を差し引いている。

3．2波長分光光度計と2波長分光測光法

前述の定量法は，常に波長の校正を行い，セルの選定にも十分な注意が必要である。実際に比色してみると，二重測定の値は一致せず，測定者の個人差も少なくない。日立156形ディジタル2波長分光光度計は1個のセルを使うだけなので，セルの誤差が問題にならないばかりでなく，フコース呈色液における最大吸光度の波長λ_2を基準としてグルコース液（200mg/100ml）の呈色液について吸光度の差が0になるλ_1を正確に求めることができる。このようにして決まったλ_1とλ_2を用いてΔEを求め，フコース濃度を得ることができる。156形2波長分光光度計の外観およびブロックダイアグラムを示すと**図3**および**図4**のごとくである。実際に血清について測定するときには$\Delta E_{396\text{-}428nm}$が用いられ，試薬ブランクより血清ブランク（システィンを加えないもの）が差し引かれる。これは血清タンパク中に含まれるSH基により重複する呈色分を考慮して行うもので，試薬ブランクのみを差し引いていた原法より低値の成績が得られる理由のひとつになっている。濃度が直読できるので操作は用手法の場合より迅速である。

われわれはフコースにグルコース，フルクトースなどを加えた場合などについて，検量線を作製してみたが，きわめて単一性の直線が得られ，また血清にグルコースを添加した場合もグルコースは完全に消去された。いくつかの患者および正常血清について得た血中フコース濃度は**表1**のようであった。従来からの正常範囲は8.3－9.5mg/100ml（Winzler）が用いられてきたが，われわれはむしろ6.0－8.0mg/100mlを正常範囲として採用しており，肝炎，腎炎などで明らかにこの範囲を超えることを確めた。

目下さらに各種疾患について血清フコース濃度を検討中であるが，本装置の利用によって，測定値はきわめて安定したものとなり，健病の差の判定が容易となってきた。

われわれは，さらにビリルビン夾雑の消去，17KSあるいは170HCSのような尿色素の除去を要する例に本装置を導入利用しているので，2波長分光法はさらに臨床化学の領域で役立つことが予想される。

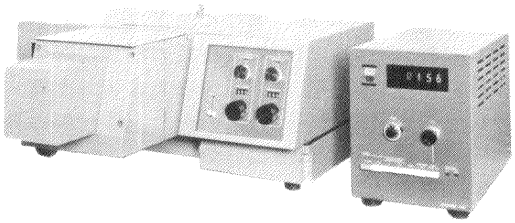


図3　156形 日立ディジタル2波長分光光度計

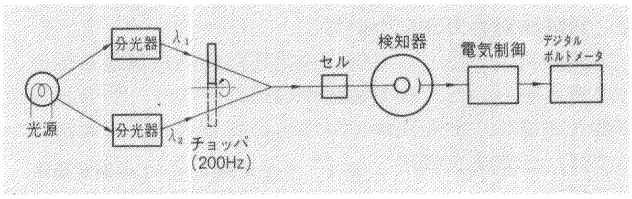


図4　ブロックダイアグラム

表1　正常および疾患血清のフコース濃度

検　体	フコース濃度（mg/100ml）	症　状
1	6.80	正常
2	6.32	〃
3	6.88	〃
4	8.52	不明
5	6.70	正常
6	13.40	肝炎
7	7.50	不明
8	11.54	肝炎
9	8.66	不明
10	7.41	正常
11	10.44	肝炎
12	7.50	正常
13	8.57	腎炎
14	11.10	肝炎
15	10.22	〃
16	9.00	肝炎
17	7.67	不明
18	8.40	〃
19	8.90	肝炎
20	14.70	〃

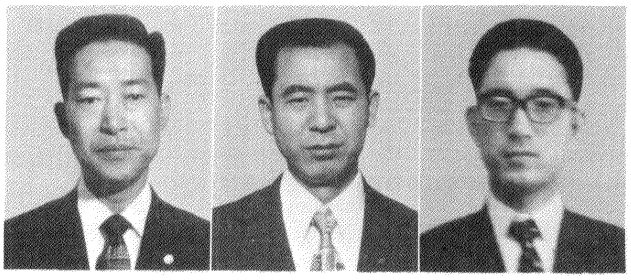
■参考文献

1）坂岸良克：L-フコース，臨床病理（特集20号）P. 119（1972）
2）坂岸良克：L-フコースの定量法と代謝，臨床化学，2（1973）印刷中
3）梅田哲彦，坂岸良克：血清L-フコースの定量（二波長分光法），第20回臨床病理学会（1973）
4）Dische, Z. & Schettle, L. B.: J. Biol. Chem. 175, 595 (1948)
5）Winzler, R. J.: Method of Biochem. Anal. II, P294 (1955)

U.D.C. 543.422.5/.6:546−123]:666.76

原子吸光分析法の耐火物への応用(I)

蔵本辰夫* 岡村俊策* 野村高照*



508形 日立原子吸光分光光度計

1. 緒　言

最近の分析界において，機器分析法が主力になりつつあることは，周知のとおりである。それは，迅速さに加えて，高精度の分析が期待できるからである。

各種機器分析法のうちでも，特に，原子吸光分析法は，分析操作が単純で，共存元素の影響が小さいということで，各種業界における利用度は，著しく高まりつつある。

当開発室においても，前析処理件数の増加に対処するため，昭和46年5月，508形 日立原子吸光分析計を導入し，耐火物分析への適用検討を行い，最近，実際試料の分析を開始し，分析能率の向上に著しい成果を得ている。

本報告は，実用に至るまでの検討経過を総合整理して示したものである。今後の参考として，活用していただければ幸甚である。

2. 実験検討の方法について

実験検討の方法としては，再現性の高い検量線を得ることに重点をおいた。検量線の作成に当っては，妨害元素の影響を考慮し，実際試料でみられる高濃度の特定元素については，希釈法を採用して実施した。

また，これらの検討は，標準試薬について行い，分析法としての見とおしがついた時点で，実際試料でチェックし，分析法の確立に努とめた。

今回，検討した元素は，Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Al, Crの8元素である。

2.1 測定条件

各種元素についての測定条件は**表1**に示すとおりである。

2.2 標準溶液の調整

測定のための標準溶液の調整法は，**表2**に示すとおりである。

2.3 検量線の作成

表1の測定条件に基づき，各元素について，

表1 各種元素についての測定条件

元素名	波長 (Å)	電流 (mA)	安定時間 (min)	フレーム	air 圧力 (kg/cm²)	air 流量 (l/min)	C_2H_2 減圧弁 (kg/cm²)	C_2H_2 圧力 (kg/cm²)	C_2H_2 流量 (l/min)	N_2O 減圧弁 (kg/cm²)	N_2O 圧力 (kg/cm²)	N_2O 流量 (l/min)
Fe	2,483	15	30	air-C_2H_2	1.80	14.0	0.80	0.50	2.0〜3.0	—	—	—
Mn	2,795	10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—
Ca	4,227	〃	50	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—
Mg	2,852	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—
Na	5,890	25	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—
K	7,665	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—
Al	3,092	15	30	C_2H_2-N_2O	—	—	1.0	0.675	6.5	2.5	1.8	10.0
Cr	3,579	10	〃	〃	—	—	〃	〃	〃	〃	〃	〃

表2 標準溶液の調整法

元素名	標準物質	試薬別	製造会社	標準溶液調整法
Fe	金属鉄		石津製薬㈱	純鉄（純度 99.97）1.00gを塩酸30mlに溶解し，硝酸数ml加え，水で正確に1lにする。
Mn	MnO_2	特級	キシダ化学㈱	MnO_2 1.5825gをHCl(6N)で溶解し，水で正確に1lにする。
Ca	$CaCO_3$	特級	石津製薬㈱	$CaCO_3$ 2.4937gをHCl(6N)で溶解し，水で正確に1lにする。
Mg	MgO	特級	〃	MgO 1.6578gをHCl(6H)で溶解し，水で正確に1lにする。
Al	金属アルミニウム	—	—	金属アルミニウム（純度 99.92）1.00gを王水30mlに溶解し，水で正確に1lにする。
Cr	$K_2Cr_2O_7$	特級	林純薬工業㈱	$K_2Cr_2O_7$ 2.8289gを水に溶解し，水で正確に1lにする。
Na	NaCl	特級	松永化学工業㈱	NCal 0.9430gを水に溶解し，水で正確に1lにする。
K	KCl	特級	石津製薬㈱	KCl 0.7954gを水に溶解し，水で正確に1lにする。

注　ここに示す標準溶液は，原液で1mg/1ml溶液である。測定に用いる標準溶液は，この原液を適当に薄めて調整する。

* 新日本製鉄㈱ 設備技術センター 熱技術部

検量線を作成した結果，以下のことが判明した。

(1) Fe, Mn, Na, K, Al, Crは，**図1**のとおり，直線性を性を得ることができ，問題はなかった。

(2) Ca, Mgは，**図2**のとおり，検液をpH＝2.5±2.0にすることで直線性を得た。

(3) 再現性については，各種元素ともに良好であった。

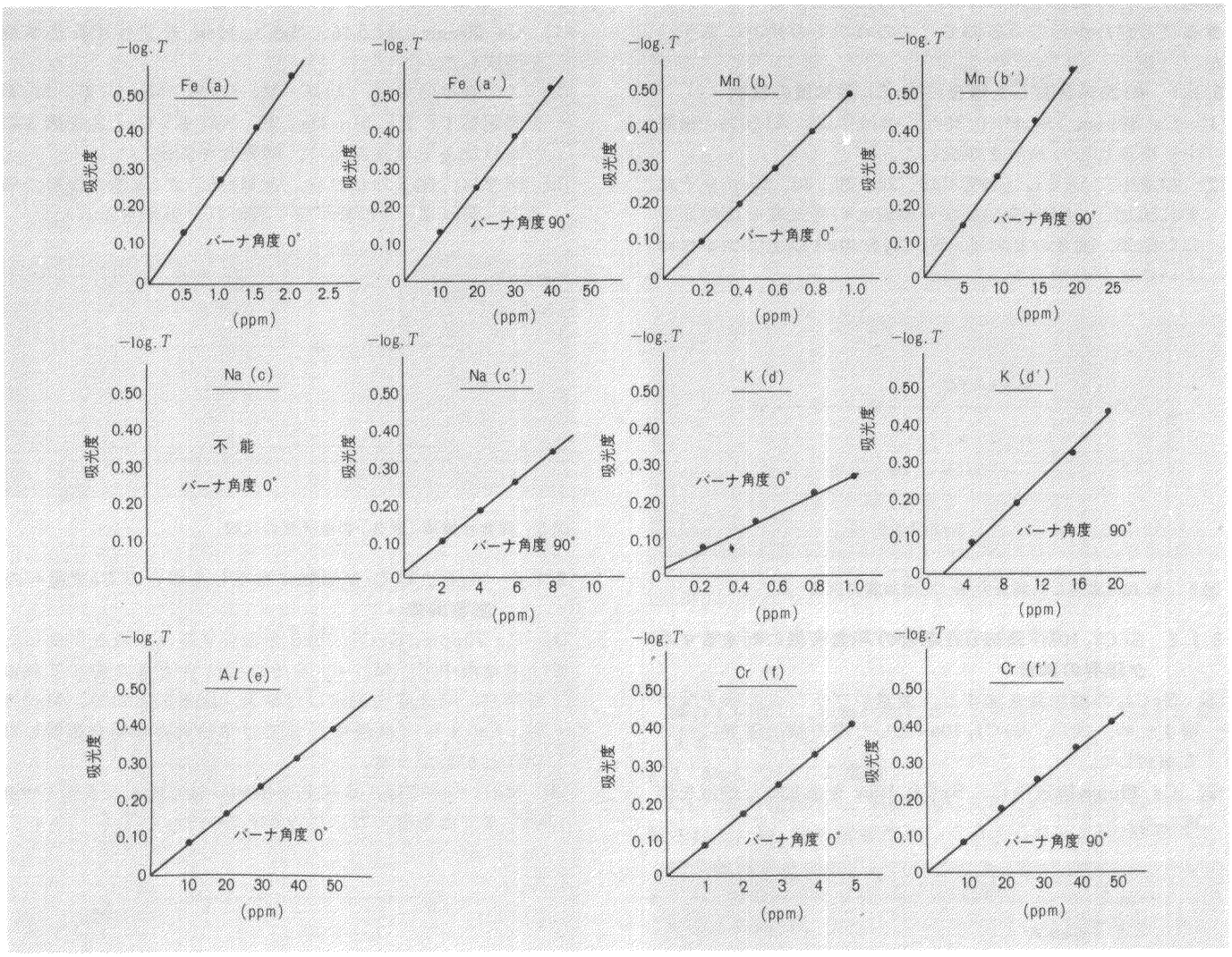


図1　Fe, Mn, Na, K, Al, Crの検量線

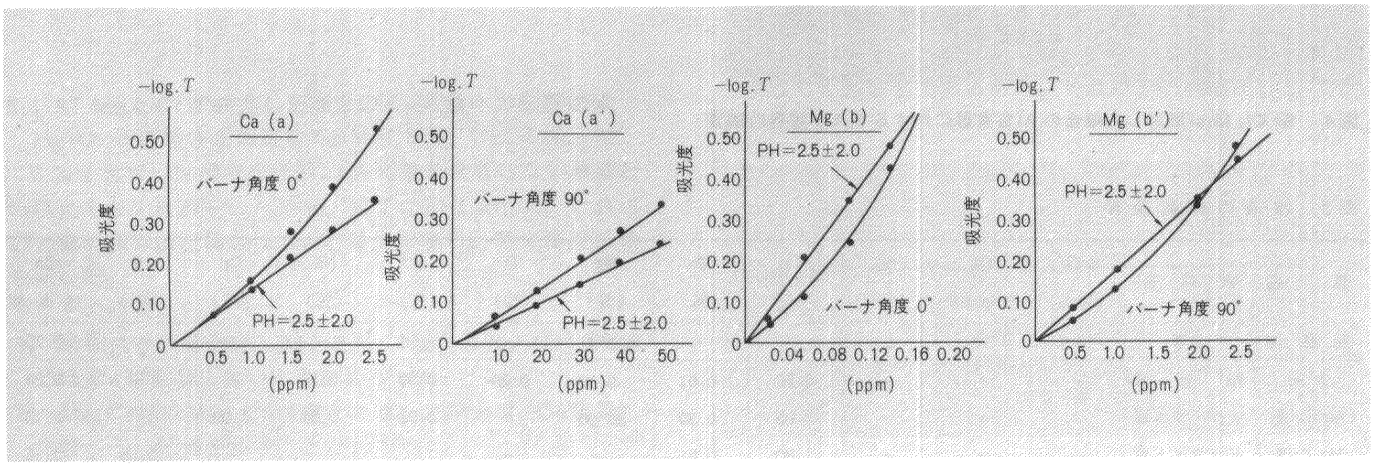


図2　検量線の検討

3．共存元素の影響についての実験検討

3.1 CaOについての検討

過去の情報から，CaOの定量には，Al_2O_3の共存が最も影響し，この妨害作用は，$SrCl_2$の添加によってマスクできることがわかっているので，この点からの検討に着手した。

3.1.1 Al 20%含有した場合の $SrCl_2$添加量の検討

(1) Ca 30ppm（検液中0.30%）溶液中に，Al 20%（検液中）を添加した検液を作成した。

(2) 検液中に$SrCl_2$（10%）10，20，30，40，50ml をそれぞれ添加し，Alを添加しない検液との吸光度を比較測定した結果，**図3**のとおり，$SrCl_2$を40ml 以上添加すればよいことがわかった。

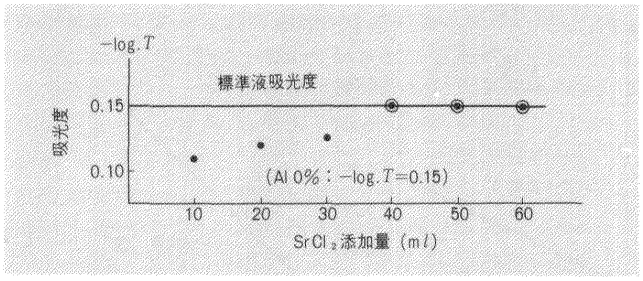


図3 Al 20%含有した場合の $SrCl_2$添加量の調査

3.1.2 $SrCl_2$ 10ml 添加した場合のAl含有量に対するマスク限界の調査

(1) $SrCl_2$の添加量を増すと，液量やブランクの吸光度が増すため，次に，$SrCl_2$ 10ml とした際の検出限界について検討した。

(2) Ca 30ppm 溶液中に，$SrCl_2$ 10ml を添加した検液を作成した。

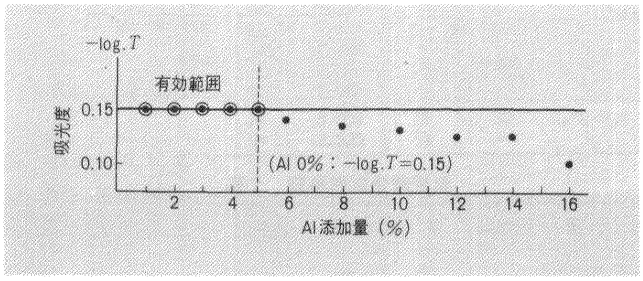


図4 $SrCl_2$ 10ml 添加した場合のAl含有量に対するマスク限界の調査

(3) 検液中にAlを0～16%それぞれ添加し，吸光度測定した結果，**図4**のとおり，Al 5%含有量（検液中）まではマスクできることがわかった。

3.1.3 合成検液による各元素の影響

(1) Ca 30ppm，Al 5%，$SrCl_2$ 10ml を含有する基準液を作成した。

(2) この基準液中に，Al系，Mg-Cr系，Mg-Cr系，Mg系を想定して，Fe，Mn，Mg，Ti，Na，K，Cr，Bを**表3**のとおり加えて検液を作り，吸光度を測定した。

(3) 結果は，**図5**のとおり，含Mg系，含Cr系の試料の場合は，Mg，Crの影響が強く現われ，低値を示した。

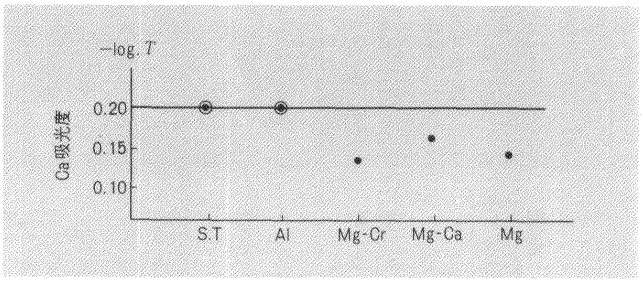


図5 組合せ検液（表3）の吸光度の比較

3.1.4 MgおよびCrが単独に存在した場合のCa定量への影響調査

(1) Ca 30ppm，$SrCl_2$ 10ml を含有する基準液を作成した。

(2) 基準液中に，Mg，Crをそれぞれ含有量を変えて検液を作り，吸光度を測定した結果，**図6**のとおり，Mg：8%，Cr：4%（検液中）までは単独共存の場合影響しないことがわかった。

(3) Mgについては，$SrCl_2$を添加しなくても，3%（検液中）までは影響しないことがわかった。

表3 検液の作成条件

品名	試料名	$SrCl_2$ (10%)	Ca (p.p.m)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ti (%)	K (%)	Na (%)	Cr (%)	B (%)	Ca 吸光度
基準液	S.T	10ml	30	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20
Al系	粘土質	〃	〃	〃	0.70	0.01	0.10	0.20	0.50	0.10	—	—	0.20
Mg-Cr系	マグ・クロ質	〃	〃	〃	3.00	0.30	25.00	〃	0.01	0.05	7.00	—	0.13
Mg-Ca系	ドロマイト質	〃	〃	〃	1.00	0.01	〃	—	—	—	—	0.05	0.16
Mg系	マグネシア質	〃	〃	〃	0.20	0.05	50.00	—	—	—	—	0.05	0.14

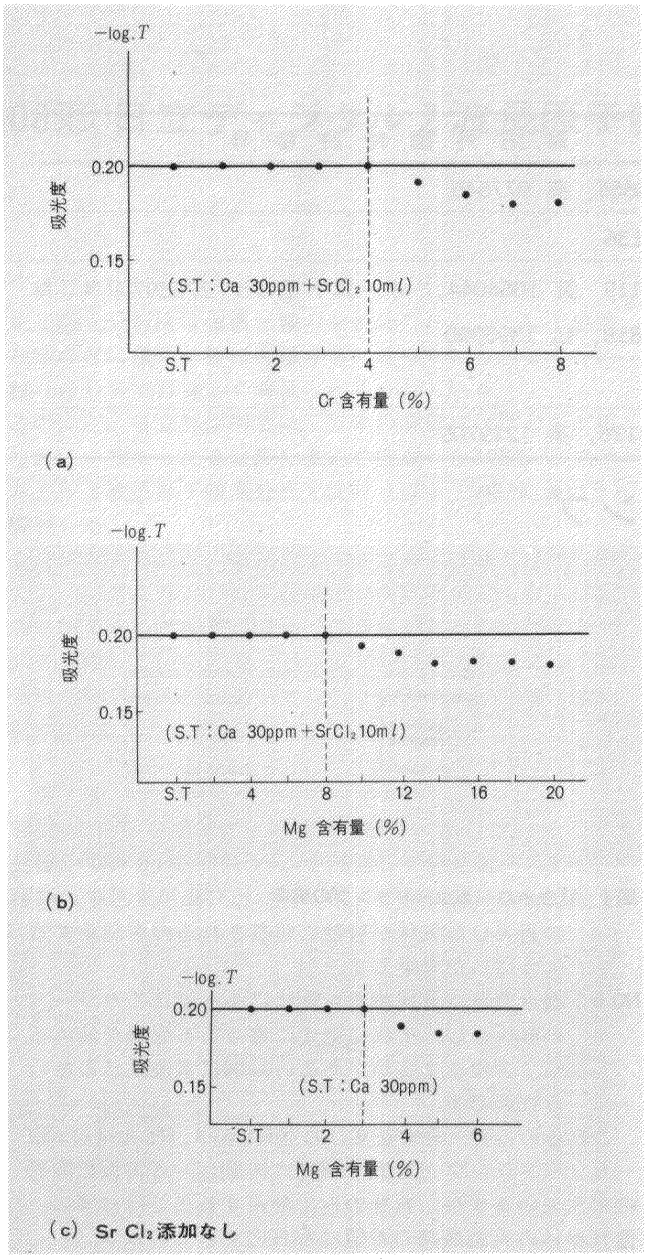


図6　Mg，CrがCaに影響する限界調査

3.1.5　MgとCrが共存した場合のCa定量への影響調査

Mg-Cr系の場合を想定して，Mg：8％，Cr：4％，Al：5％を含有した検液を作り，各元素を含有しない検液との吸光度を比較測定した結果，図7に示すように，これらの元素が共存した場合はCa定量に影響し，吸光度が低値を示した。

以上の結果から，

(1)　単独共存の場合は，Al：5％，Mg：8％，Cr：4％まではCaに影響しないことがわかった。

(2)　Mg-Cr系のMg，Crが複合共存した場合は，Ca定量に影響して，低値を示すことがわかった。

(3)　そこで，Mg-Cr系の共存CrならびにAl系の高Alの場合も同様に，水酸化物にして沈殿除去して，Caを定量することにした。

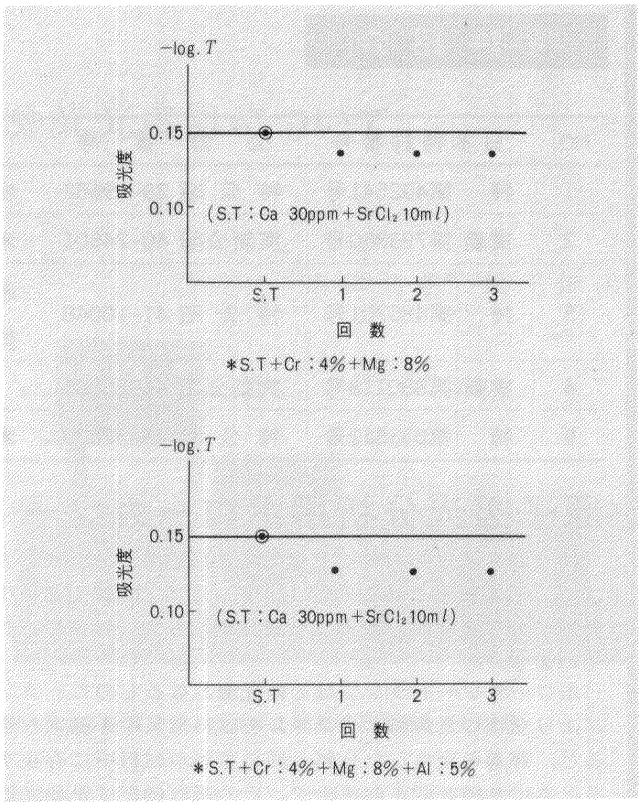


図7　Mg，Gr，Alが共存する場合のCaへの影響

3.2　Mgについての検討

Caの検討経過から，MgにはCaが影響しないと判断されるため，他の問題点として考えられるAlの影響について検討することにした。

3.2.1　Alの共存によるMgへの影響

(1)　Mg 1.0ppm，$SrCl_2$ 10ml を含有した基準液を作成した。

(2)　基準液中にAlの含有量をそれぞれ変えて，吸光度を測定した結果，図8のとおり，Al 4％（検液中）以下の含有量までは，影響がないことがわかった。

(3)　したがって，実際試料（Mg-Cr系）では，Alの含有量として4％以下であるため，それ以上の検討は行わなかった。

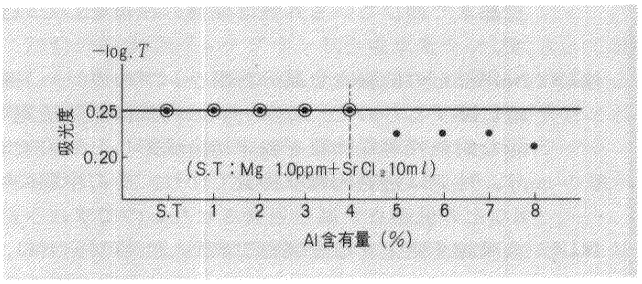


図8　Alの共存によるMgへの影響

特許紹介

NO.	日本特許番号		公告番号	対応外国特許番号
1	特	第492541号	特公昭39-29662	米 Re 26855，英 977545
2	実新	第793880号	実新公昭40-24501	米 3233136
3	特	第485701号	特公昭41-10048	米 3286119 英 1064044，オーストラリヤ 276397 独 1253818，仏 1395990
4	実新	第880118号	実新公昭41-25385	
5	特	第633512号	特公昭46-22839	米 3623136，英 1219705

原子吸光分析用ホローカソードランプ

原子吸光法はあらゆる金属元素を高感度で分析する方法で，その利用される分野は医学，化学・金属工業等広範囲に及びますが，最近は公害計測にも大いに使用されています。

ホローカソードランプはその光源となるもので，ランプより発生した輝線スペクトルを試料蒸気中を通過させると，輝線を発生した金属と同じ金属が試料中に存在するときは共鳴吸収を起すので，その吸収線だけを分光器で取出し，吸光度を検知すれば試料中の濃度を測定することができます。したがって，測定しようとする元素が多種類の場合は，多種のランプを準備する必要があります。

図1にホローカソードランプの構造を示します。カソードは効率よくグロー放電を行わせるようにカップ状にしてあります。

原子吸光分光光度計を開発するに当って，ホローカソードランプの重要性に着目し，研究部門と協力して数多くの特許出願をしました。

上記の表は既に登録されたものの一部ですが，以下これについてその概略の紹介をいたします。

NO.1：ホローカソードを複数の金属元素粉末の調合比を按配して混和成形焼結し同一ラップで複数元素の分析を可能にしたものです。

NO.2：ランプ形状の考案で，下図のように管球を貫いてその内側に突出した筒体があり，その外端に透光性の窓をカソードと対向させて設けたものです。窓部まで伸びている外筒は保護の役目をしています。

NO.3：Na, Kなどの低融点金属分析用ランプのカソード構造に関するもので，カソードの内側は拡散透過可能な耐熱性導電物質を粉末冶金成形したものであり，外側は透過困難な物質で作り，その中間にNa, Kなどの低融点金属を包含させたものです。

NO.4：共鳴線を発生する金属粉で成形したカソードに，Hgなどの元素を微量含ませることにより，ランプに封入した気体が管壁に吸着されるのを防止するようにした考案です。

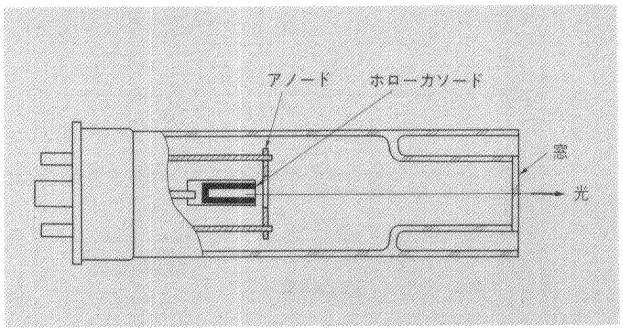


図1 日立ホローカソードランプの構造

NO.5：融点の高い金属細線を網状にからませてカソードの形状とし，それに発光に寄与する金属を詰めるか，含浸させるか，あるいは網に蒸着させるという技術です。

これらの特許・実用新案は日立HLA-3，HLA-4形ホローカソードランプ（図2）46種に実施し，各方面の需要に応えていますが，自社のみで独占することはせずに，他社からの実施許諾の希望にもお応えしています。

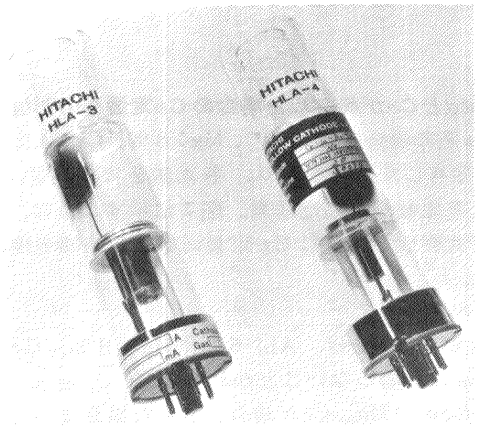


図2 HLA-3およびHLA-4形 日立ホローカソードランプ

U.D.C. 543.422.5/.6:546−123]:535.243.2.087.92

308形 日立ディジタル2波長原子吸光分光光度計について

山田英雄* 松平俊次*

1．はじめに

原子吸光分析法は金属元素の分析法のひとつとして感度や精度などに優れ，特に微量分析に適している。このために種々の分野で目覚しく普及し利用されている。

このほど，日立製作所では，従来の装置にはほとんど用いられていなかった2波長分光器を内蔵した308形日立ディジタル2波長原子吸光分光光度計（以下「308形」という）を開発した。

2波長測光方式は，2元素を同時に測定できるばかりでなく，バックグランドの自動補正や内標準測定も容易に行うことができる。また，自動ゼロ合せ方式と自動感度合せ方式を採用しているので，ゼロ合せや吸収感度合せの手数が省けて分析能率を向上させることもできる。本稿では，308形のいくつかの実験例について述べる。

2．装　置

308形の外観を図1に，系統図を図2に示した。

光源からの光は，フレームを透過して分光器に入射し，2種類の単色光が選び出されて別々の検知器によって受光

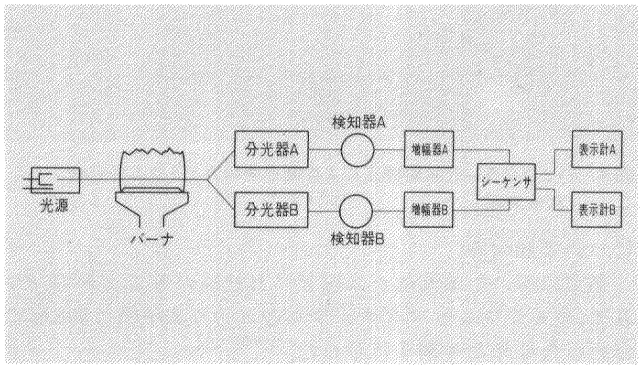


図2　308形の系統図

され，2つの成分が測定される。測定値をそのまま表示する（2元素同時測定，広範囲濃度測定）か，または引き算（バックグランド自動補正）あるいは割算（内標準測定）の結果を表示するかは，任意に選択することができる。

3．実験例

3.1 バックグランドの自動補正

未処理の廃水中のカドミウムを測定した例について述べる。

原子吸光法により廃水や海水のようにナトリウム，カルシウムなど共存元素の量が多い試料中の元素を分析する場合，フレーム中で解離されていない塩の微粒子や分子によ

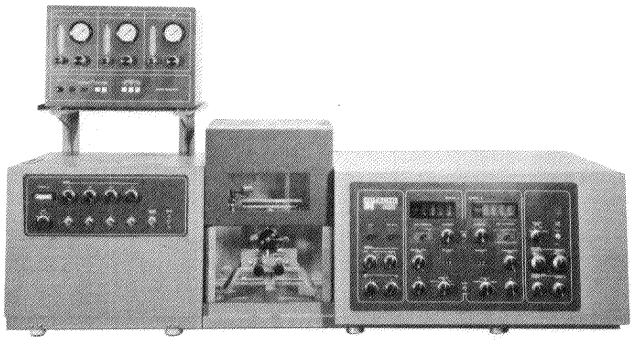


図1　308形 日立ディジタル2波長原子吸光分光光度計

る光散乱や分子吸収によって分析すべき元素が含有されていないにもかかわらず，吸収が見られることがある。光散乱や分子吸収の影響は波長によってもかなり異なり，被測定元素の波長が250nm以下の場合にはさらに著しくなる。

従来からある1波長測光方式の原子吸光分光光度計により廃水中のカドミウムを標準添加法によって分析した結果を図3に示した。

4本の10ml メスフラスコに廃水を5ml ずつ分取し，10ppmのカドミウム標準液をそれぞれに，0，0.1，0.2，0.3ml を加え，蒸留水で標線まで希釈した。各溶液をカドミウムの中空陰極ランプ（波長228.8nm）で蒸留水を対照として吸収を測定した。この場合，試料の廃水にはナトリウムやカルシウムなど共存元素の量が多いので，これらの吸収にはバックグランドによる吸収も含まれている可能性もある。被測定元素の真の吸収を得るには，一般に光源を中空陰極ランプから連続スペクトルをもつ重水素ランプに替えて被測定元素の分析線（カドミウムの場合228.8nm）を少しはずした（±1nm）波長の所で光散乱や分子吸収による吸収いわゆるバックグランドを測定し，差引いて補正しなくてはならない。

試料の廃水のバックグランドを重水素ランプによって測定したが，やはり，図に示したように吸収が見られる。このためカドミウムの真の吸収とバックグランドが合計された吸収から，重水素ランプによって得られたバックグランドを差引いてカドミウムの濃度を求めると0.2ppm の値が得られた。

同じ試料溶液を2波長測光方式の308形にて測定した結果を図4に示した。

Aチャンネルには，カドミウムの中空陰極ランプを取付け，分光器の波長を228.8nmに合せ，Bチャンネルには，

* 日立製作所 那珂工場 応用技術部

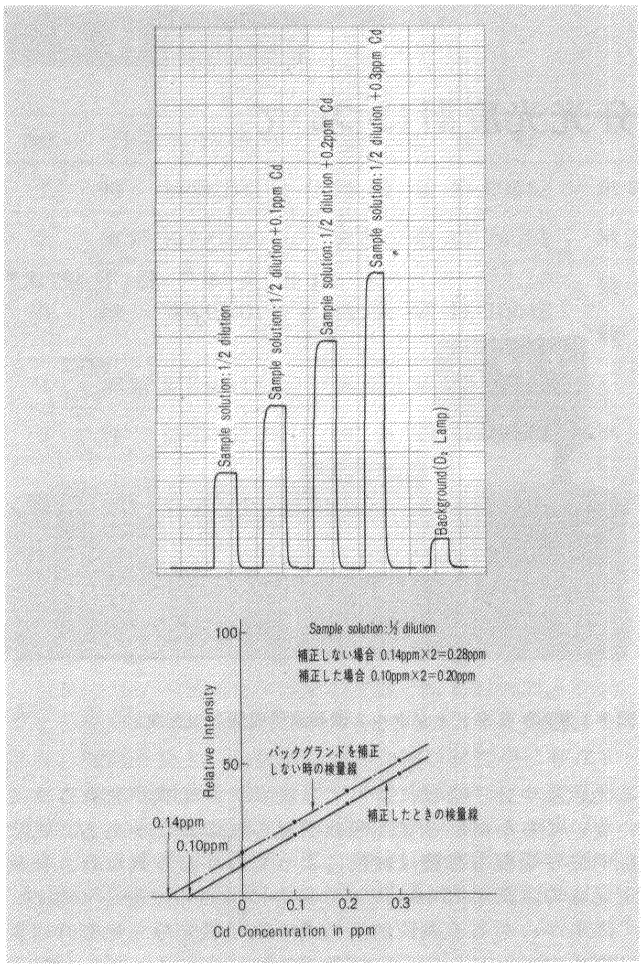


図3　1波長原子吸光分光光度計による廃水中のカドミウムの分析

バックグランド測定用の重水素ランプを取付け波長は228.8nmから少しはずして229.8nmに合せた。モード切換つまみを引き算(A－B)に切換え試料溶液を噴霧すると，Aチャンネルには，バックグランドが自動的に補正されたカドミウムの真の吸収強度が表示され，Bチャンネルにはバックグランドだけの吸収強度が表示される。

Aチャンネルに表示されたカドミウムの真の吸収強度からカドミウムの濃度を求めると0.2ppmの値が得られた。この値は、1波長測光方式の原子吸光分光光度計でバックグランド補正して得た値と一致している。

2波長測光方式の308形は，光散乱や分子吸収によって生ずるバックグランドを自動的に補正し，被測定元素の真の吸収強度を表示することができるので，1波長測光方式の場合のように光源を中空陰極ランプから重水素ランプに替えてバックグランドを測定し，引き算をして補正するという手数も省ける。

図にも示したように，吸収強度はディジタル表示になっており，レコーダの他にプリンタにも記録することができる。また，レコーダに記録されるスペクトルは，一定時間積分されているためにノイズが少なく読取りが容易である。

3.2　2元素の同時測定

血清中のカルシウムとマグネシウムを同時に測定した例

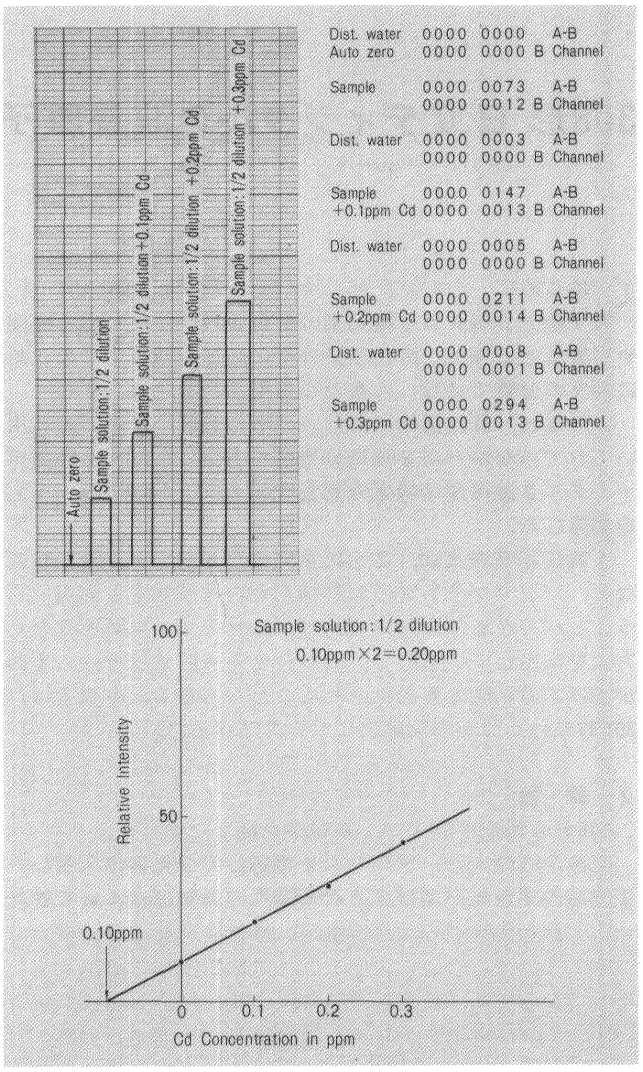


図4　バックグランド自動補正による廃水中のカドミウムの分析（積分測定）

について述べる。

測定に用いた血清は，米国デイド社製のモニ・トロールⅡで，カルシウムとマグネシウムのメーカ表示値と308形で分析した結果とを**表1**に示した。

血清を10mlの遠沈管に0.1mlをとり，リンの干渉を抑制するために5％酢酸ストロンチウム溶液を0.1ml加えた後，5％三塩化酢酸水溶液を1ml加えて約5分間放置する。蒸留水で全量を10mlに希釈してから，3,000rpmで遠心分離を5分間行い，除タンパクし，上澄液を試験液とした。この液は，血清を100倍に希釈したことになる。

検量線は，カルシウムとマグネシウムの混合液で作成した。試験液と同じく，ナトリウム30ppm，ストロンチウム500ppm，および5％三塩化酢酸水溶液が0.1ml/mlの濃度になるようにした。カルシウム0ppm，とマグネシウム0ppm，カルシウム0.5ppmとマグネシウム0.2ppm，カルシウム1.0ppmとマグネシウム0.4ppm，カルシウム2.0ppmとマグネシウム0.6ppm，それにカルシウム3.0ppmとマグネシウム0.8ppmの溶液を作製して，これらを標準液とした。

Aチャンネルでカルシウム（波長422.7nm）を，Bチャ

表1　標準血清中のカルシウムとマグネシウムのメーカ表示値と308形による分析値

	Analytical Method ＼ Element	Ca	Mg
表示値	Clark-Collip Ferro-Ham	8.6mg/100ml 4.29mEq/l	———
	Flame Photometer	8.4mg/100ml 4.19mEq/l	———
	Auto Analyzer	8.5mg/100ml 4.24mEq/l	———
	Orange-Rhein(Modified)	———	6.2mg/100ml 5.1mEq/l
実測値	Model 308 Atomic Absorption	8.5mg/100ml 4.24mEq/l	6.1mg/100ml 5.0mEq/l

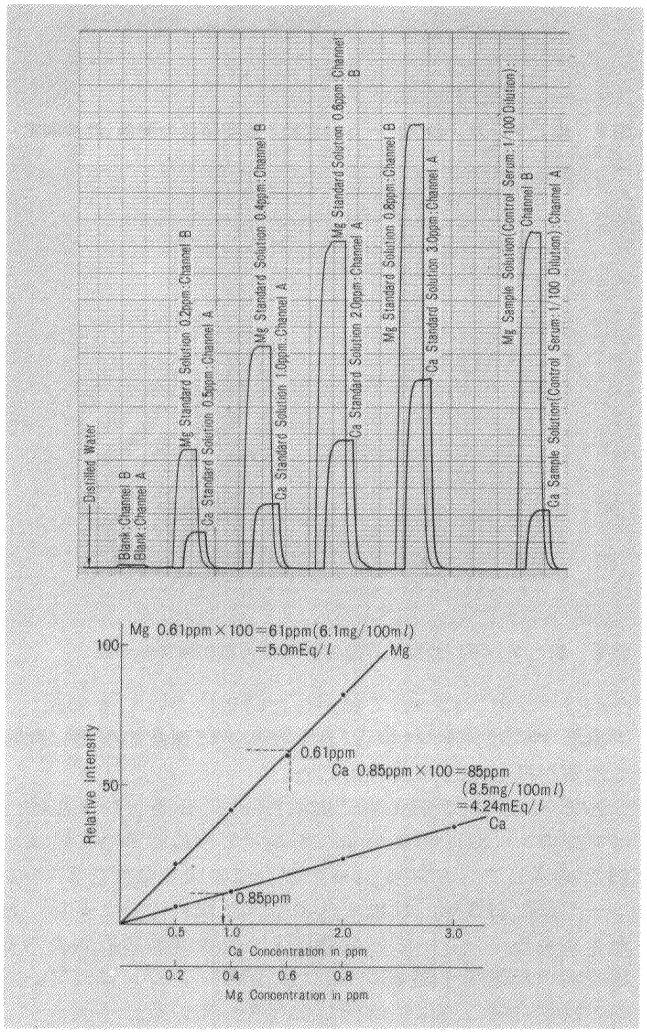


図5　血清中のカルシウムとマグネシウムの同時測定

ンネルでマグネシウム（波長285.2nm）の測定を行った。光源には，カルシウムとマグネシウムの複合中空陰極ランプを用いた。この場合，もちろん，別々の光源にしても測定は可能である。

測定は，2ペンレコーダに記録させる直接測定法によって行った。その測定結果を**図5**に示す。積分測定を行ってプリンタに記録させてもよい。

図と表からもわかるように，血清中のカルシウムとマグネシウムの測定値は表示値とよく一致している。

308形は，2元素を同時に測定することができるので，臨床関係など特に検体数が多く，試料量が少ない分野では，分析能率を向上させることができる。

3.3　濃度直読

排水中の銅とマンガンを同時に濃度直読で測定した例について述べる。

原子吸光法では，通常標準液によって作成した検量線と試料の吸収強度から濃度を求めている。濃度直読で測定すると，標準液のうち最も高濃度の溶液，例えば，今回の測定では銅10ppmとマンガン10ppmの混合液を噴霧したとき，銅とマンガンの吸収強度の表示値がそれぞれ1,000を示すようにスケール拡大とオートキャリブレーションによってあらかじめ設定しておくと，試料の吸収強度がディジタル

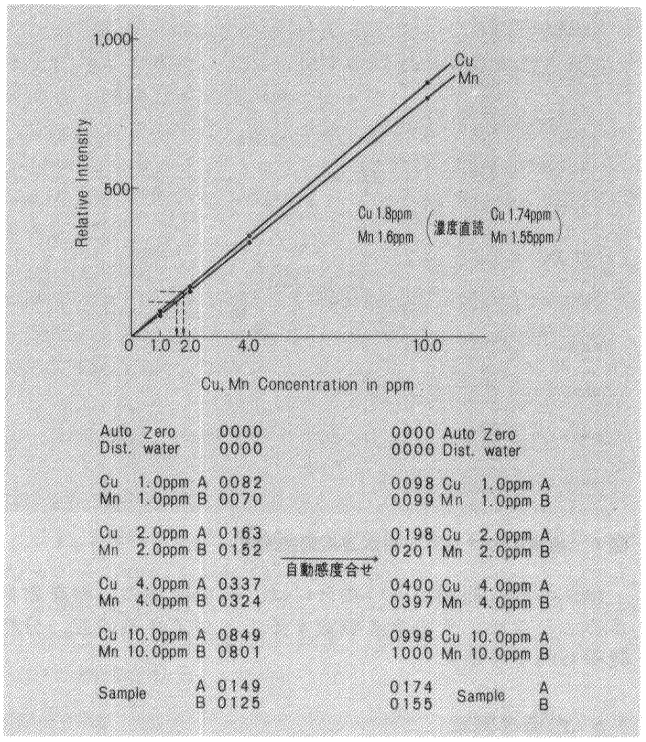


図6　自動感度合せによる排水中の銅とマンガンの測定

に表示されると直ちに濃度を得ることができる。このため，検量線を作成する必要はなくなる。参考までに各濃度の標準液の吸収強度を測定してみたが，吸収強度と濃度との関係はよい直線性を示している。測定結果は**図6**に示した。なお，測定は積分法によって行った。

このことから，308形はオートキャリブレーションによって自動感度合せを行い，試料を順次測定すれば，直ちにその濃度を得ることができるので，分析能率が向上することがわかる。

3.4　広範囲濃度測定

排水中のマンガンを測定した例についてのべる。

2波長測光方式は，1つの元素について高感度の分析線と低感度の分析線を選び，低濃度域の試料は前者で，高濃度域の試料を後者で測定するという方法を用いることができる。このため広い濃度範囲をカバーできる。

マンガンが低濃度域にある排水については，Aチャンネルに設定した高感度の分析線である279.5nmにて，検量線は0.5，1，2，5ppmの各標準液で作成し，測定した。

また，マンガンが高濃度域にあたる排水については，Bチャンネルに設定した低感度の分析線である403.0nmにて，検量線は，5，10，20，30，40ppmの各標準液で作成し測定した。

測定は積分法により行い，プリンタに記録した。測定結果を**図7**に示した。なお，低濃度域の試料はAとB，高濃度域の試料はCとDである。

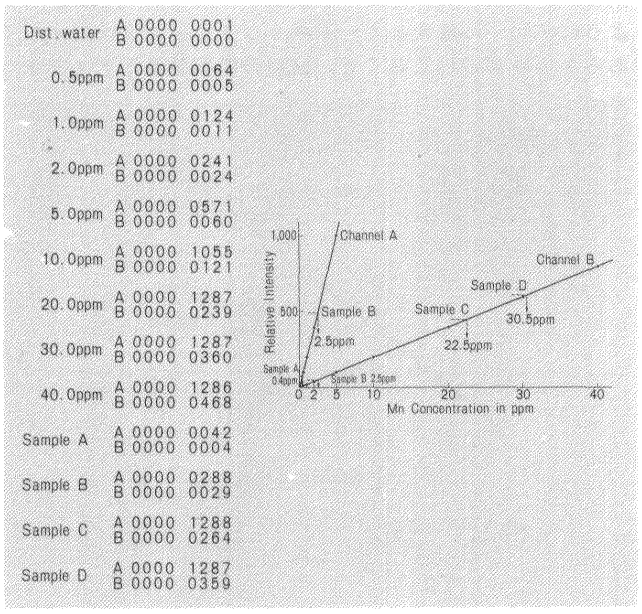


図7　排水中のマンガンの広濃度範囲測定

検体の濃度範囲が広い場合には，高濃度域の試料を希釈することなく，そのまま測定することができるので，分析能率も向上する。

3.5　内標準測定

内標準法とは，試料溶液と標準溶液に内標準元素を一定量添加し，測定元素と内標準元素の吸収強度を同時に測定し，その比を求める方法である。

内標準法を用いることにより，燃料および助燃ガスの流量，マトリックス，吸上げ速度などの変動によって生ずる吸収強度の変動を補正することができ，そのために精度が向上する。内標準元素の選択は大切な因子であり，測定元素とマトリックスおよびフレームなどに関して物理的および化学的性質が同じであることが望ましい。また，試料溶液に含まれていない元素か，試料溶液中に常に一定量含まれる元素を選択することが必要である。

この選定が適切であるかどうかは，フレームの特性や吸上げ速度などを変えて測定元素と内標準元素の吸収強度の変化を測定することによってわかる。

ここでは，銅の内標準を例に述べる。

銅とマトリックスおよびフレームの特性に関して物理的および化学的性質が似ており，内標準元素として適当と考えられるのは，マンガン，カドミウムおよび亜鉛がある。

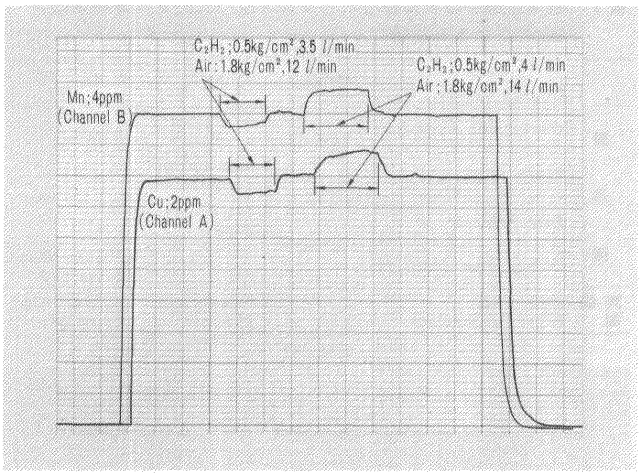


図8　銅とマンガンのフレームの変動と吸収強度の関係（直接測定）

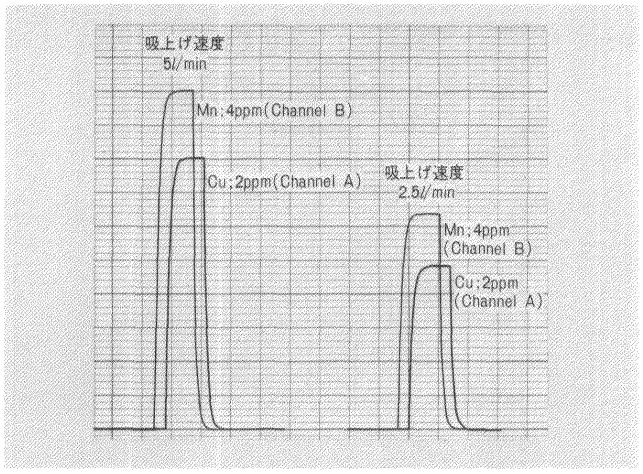


図9　銅とマンガンの吸上げ速度の変動と吸収強度の関係

今回はマンガンについて検討した結果について述べる。

銅とマンガンがフレームおよび吸上げ速度の変動に関して性質が同じかどうか検討した。

Aチャンネルで銅（波長324.7nm），Bチャンネルではマンガン（波長279.5nm）を測定できるようセットした。銅2ppmとマンガン4ppmの混合液の吸収強度を2ペンレコーダに記録させ，助燃ガスの空気と燃料のアセチレン流量を変えた。フレームの変動によって生ずる吸収強度の変動を調べた結果を**図8**に示した。銅とマンガンは，フレームの特性に関してはほぼ同じ変化をしている。

また，吸上げ速度の変動による吸収強度の変動も調べた。測定結果を**図9**に示した。銅とマンガンは，吸上げ速度の変動に関してもほぼ同じ変化をしている。このことから，マンガンはフレームの特性，吸上げ速度に関して銅と性質が似ているので，銅の内標準元素として用いられる可能性があることがわかる。

次に，銅にマンガンを内標準元素として一定量添加し，内標準法で測定した場合にフレームおよび吸上げ速度の変動によって生ずる吸収強度の変動を補正することができるかどうかを検討した。

同じく銅とマンガンの混合液を表示モードつまみを直接測定から内標準測定（A/B）に切換えて測定し，2ペンレ

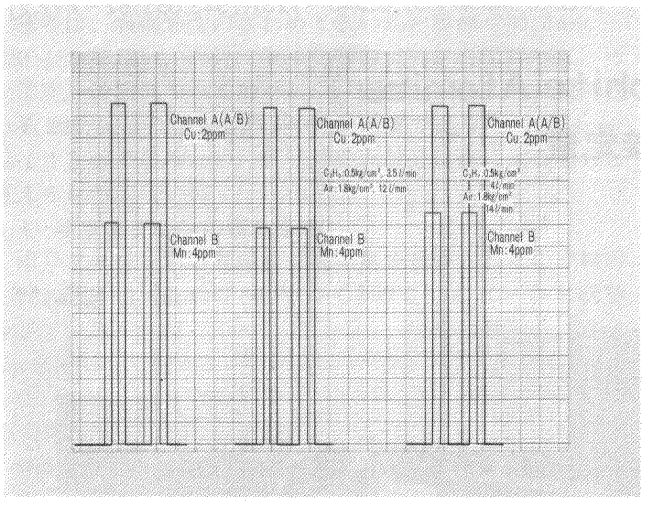


図10　銅に対するマンガン内標準法でのフレームの変動と吸収強度の関係

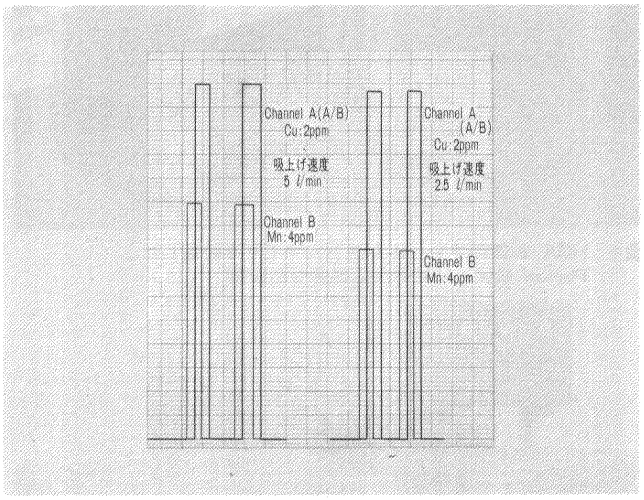


図11　銅に対するマンガン内標準法での吸上げ速度の変動と吸収強度の関係

コーダに記録させた。この場合，Aチャンネルには銅とマンガンの吸収強度の比が，Bチャンネルにはには内標準元マンガンの吸収強度が表示される。

フレームを変動させて吸収強度の変動を調べた結果を**図10**に示した。空気の流量を下げると，Bチャンネルに表示されたマンガンの吸収強度は変化しているが，Aチャンネルに表示された銅とマンガンの吸収強度の比はほとんど変っていない。また，アセチレンの流量を上げた場合でもAチャンネルに表示された銅とマンガンの吸収強度の比はほとんど変っていない。

同じく吸上げ速度を変動させて吸収強度の変動を調べた結果を**図11**に示した。Aチャンネルに表示された銅とマンガンの吸収強度の比はほとんど変っていない。

これらの結果から銅を内標準法にて測定する場合，マンガンを内標準元素として用いると，フレームの特性および吸上げ速度の変動によって生ずる吸収強度の変動を補正できることが確認できた。

次に，通常の方法と内標準法との精度の比較を行った。

銅 2ppm溶液をAチャンネルで直接測定を10回繰返し，精度を測定した結果を**図12**に示した。標準偏差は0.80%である。

銅 2ppmとマンガン 4ppmの混合液を直接測定から内標準測定（A/B）に切換えて10回測定繰り返したときの結果を**図13**に示した。標準偏差は0.44%であり，通常の方法に比べて精度が向上している。

以上のように，2波長測光方式は内標準法で分析することもできるので大変有利である。

4．結　言

以上，308形による2波長測光方式の種々の実験例のなかからいくつかのものについてのべた。

2波長測光方式を応用することによって，原子吸光分析の分野でさらに分析精度の向上，分析能率の向上ができるものと期待される。

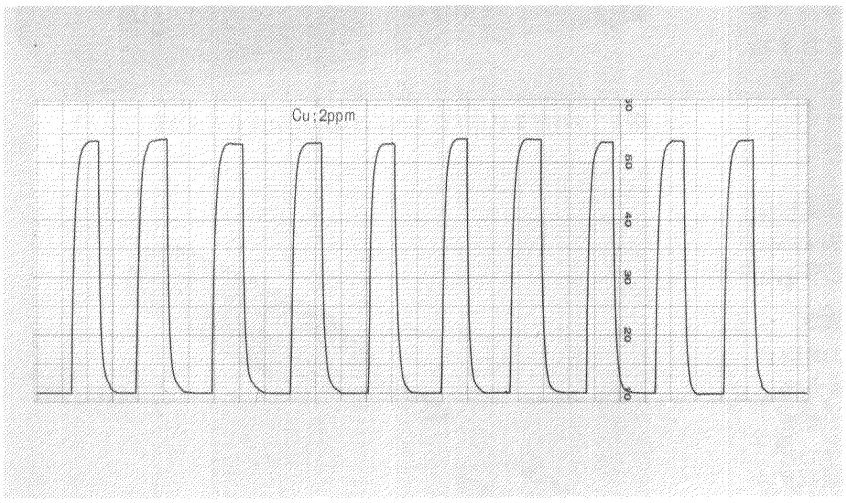


図12　銅の繰返し精度（直接測定）

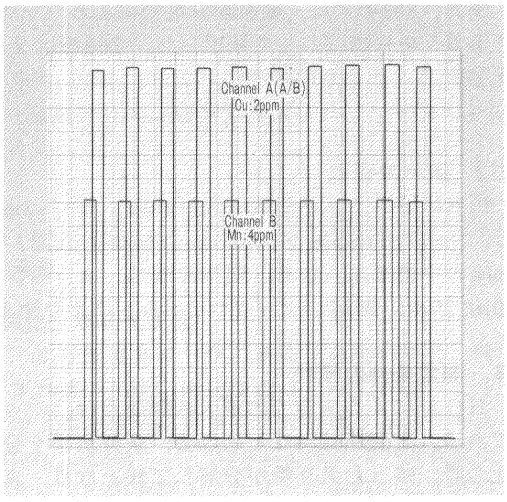


図13　銅に対するマンガン内標準法による繰返し精度

U.D.C. 543.422.5/.6:546−123]:[543.055:62−492.2]

フレームレスアトマイザ(Heated Graphite Atomizer)による原子吸光分析 ——粉末試料の直接定量——*

坂上佳司**

1. はじめに

Heated Graphite Atomizer (HGA) は，きわめて高感感度で、10〜100μl 程度の微量試料で原子吸光分析ができる。また，適当な温度プログラミングにより，測定元素を共存物から分離して原子化することも可能である。これはHGA自体が、試料の前処理機能をもっているためであるといえる。

この特長を利用して，粉末試料の直接定量が試みられ，報告されている[1)2)]。このような直接定量法は、(1)処理過程でのコンタミ（試薬中の不純物も含め）を防止する。(2)試料処理の簡略化、迅速化を実現する。

などの利点がある。筆者は，前報[3)]で，コーンフリ中のCo、Geの定量について報告したが，今回、種々の試料について，測定条件の検討を行ったのでここにご報告する。

2. 装　　置

2.1 原子吸光装置

Perkin Elmer HGA-2000（以下「HGA-2000」という）Heated Graphite Atomizerを，Perkin Elmer 403（以下「403形」という）（図1）および日立308形 日立ディジタル2波長原子吸光分光光度計（以下「308形」という）（図2）に組合せて測定した。

HGA-2000は、乾燥，灰化，原子化の温度が任意に設定できること、および原子化時に不活性ガスを止めることができるなどの改良がなされている。

また，403形では，重水素放電管によるバックグランド補正装置[4)]を必要に応じて使用した。308形は2波長原子吸光装置で、2元素同時測定ができ、また、鉛の測定には、バックグランドの有無を近接線によって確認した。

2.2 試料の採取

粉末試料は，メトラ直示天秤H20Tで1〜3mg程度秤量し、Solid Sample Spoon Accessory（図3）でGraphite fubeの中央部に入れる。標準溶液は、エッペンドルフ製の10μl, 20μl, 50μlのマイクロピペットにより注入した。

3. 測定条件の検討

HGAによる測定での最大の問題点は，バックグランドである。有機物試料などの場合，灰化が不十分だと，原子化の際，残った共存物が分解して煙となり，真の吸収値が得られない。

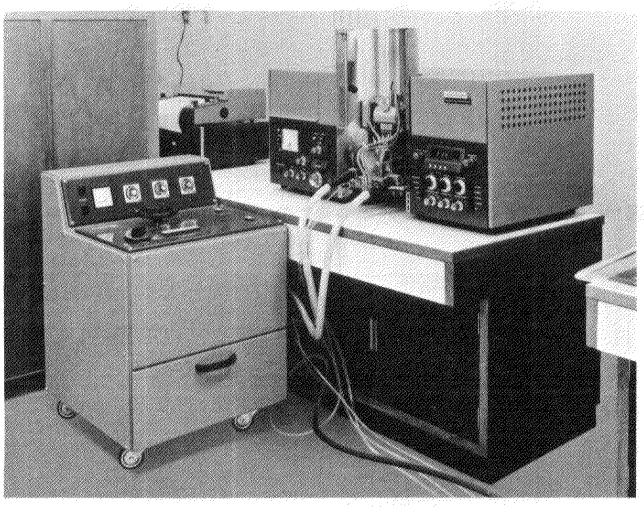


図1 HGA-2000形フレームレスアトマイザを装着したPerkin Elmer 403形原子吸光分析装置

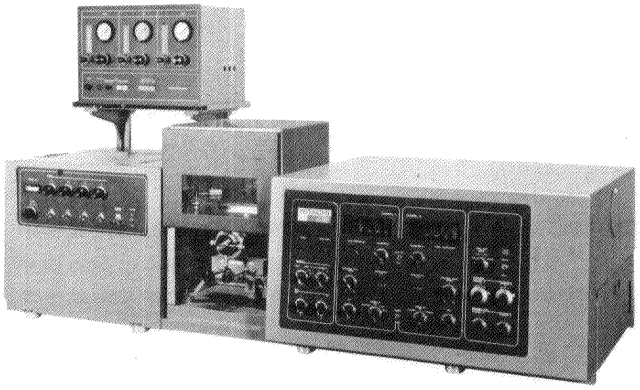


図2 308形日立ディジタル2波長原子吸光分光光度計

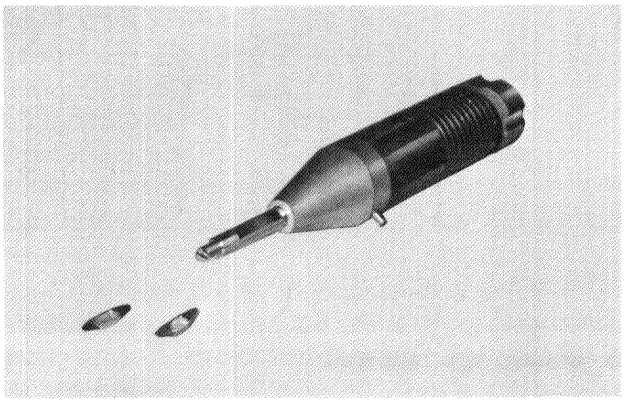


図3 Solid Sample Spoon Accessory

* 昭和48年度日本分光学会講演会にて発表，昭和48年12月 京都

** 日製産業㈱ 日立理化学機器センタ

筆者は、吸収感度のきわめて低い鉛の輝線 280.2nm, 220.4nmを用い，灰化，原子化時のピークを記録して，灰化温度，時間について検討した。280.2nmは，通常使用される283.3nmの約50分の1の吸収感度であり[5]，220.4nmはイオン線であるため，ピークの大部分は煙によるものと考えられる。

3.1 ポリエチレンの灰化条件

ポリエチレン中の亜鉛の直接定量を依頼されたので検討した。**図4**に灰化温度300℃から900℃でのピークの状態を示す。原子化は2,000℃で行った。波長は亜鉛の307.6nmを使用して測定するため，より近いPbの280.2nmを用いた。なお，本文中の温度は，HGA制御部のメータ上の温度目盛をそのまま採用した。

500℃程度から分解が起り，800℃以上では1分以内に完全に分解され，原子化の際ピークは認められない。しかし，亜鉛の沸点は907℃であるため，蒸発によるロスを考えて600℃で灰化した。600℃では試料量3mg 程度で5分以内に灰化され，原子化の際，鋭いピークしか認められなかった。一方，鉛283.3nmでは非常に大きな吸収ピークが記録された。600℃，5分程度の灰化により，ポリエチレン中の鉛の直接定量が可能であることを示している。

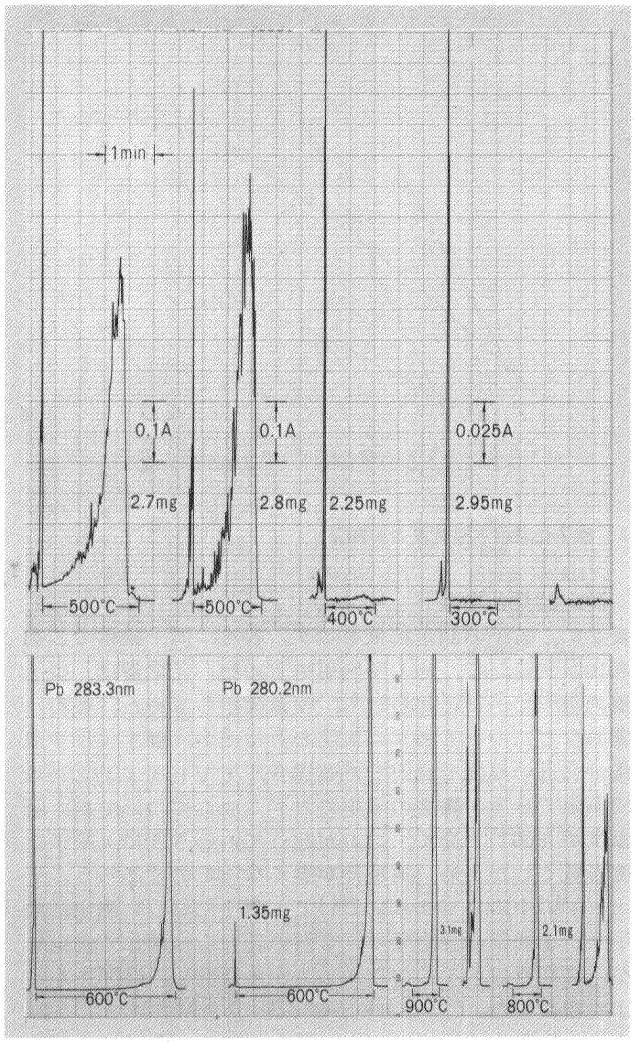


図4（1～2）ポリエチレンの灰化条件

3.2 植物組織の灰化条件

よく乾燥したホップの花弁および米を粉末状にして，ポリエチレンと同じ方法で検討した。波長は鉛の220.4nmを使用した。ホップ，米とも500℃で2分間灰化すれば，原子化の際，煙は認められなかった。しかし，若干のピークが記録されており，このピークは，1,700℃程度にしないと完全になくならない。これは，植物組織中の無機成分によるものと考えられる。

日立HLA-4ホローカソードランプ，Cd-Pbの複合ランプを使用して，米中のCdについて検討した。308形で，波長を220.4nmと228.8nmにして，それぞれのピークを同時記録する。**図5**に示すように，灰化温度500℃にすると，220.4nmでは幅の広い若干のピークしか認められないが，228.8nmではこのピークの前に鋭いピークが記録されている。幅の広いピークは，原子化温度を高くするとたち上がりが鋭くなって，前のピークと区別がつかなくなる。1,600℃では，2つのピークは分離する。米1mg を Graphite tubeに入れたうえにCd 2ng/mg水溶液，20μlを加えると，前のピークは大きくなった。これらのことから，このピークをカドミウムの吸収によるものと断定して，米の中のカドミウムの直接定量を試みたが，良好な結果は得られなかった。

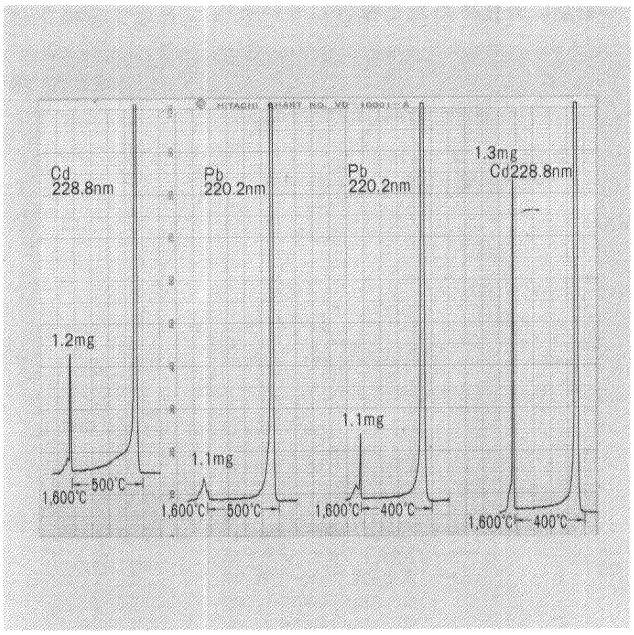


図5 米の灰化条件

3.3 元素と灰化、原子化温度

有機物など，比較的容易に分解できる共存物の場合，灰化温度を高くすれば，完全に灰化することができる。しかし，元素によっては，蒸発によるロスを考慮する必要がある。HGAのData Sheet[6]より，ロスの心配のない灰化温度と最適な原子化温度の例を**表1**に示す。制御部の温度目盛を考慮して50℃区分に修正した。

500℃，2分間で完全に灰化できる植物組織の場合でも，カドミウムの直接定量は不可能といえる。1ng/ml の Cd

表1 元素の温度条件

元　素	灰化温度 (℃)	原子化温度 (℃)
Al	1,700	2,700
Cd	350	1,800
Co	1,150	2,650
Cr	1,350	2,700
Cu	900	2,600
Fe	1,250	2,500
Mn	1,100	2,600
Mo	1,850	2,700
Ni	1,200	2,650
Pb	600	2,050
Si	1,250	2,700
Sn	1,000	2,700
V	1,700	2,700

水溶液，20mlで各灰化温度における回収率を調べると，**図6**に示すように，500℃，30秒の灰化で，約10%のロスがあり，時間を長くすれば，当然ロスも大きくなる。鉛については，**図6**からわかるように，600℃で灰化できるので，植物組織中の直接定量が可能である。

これまでの実験結果から，**表1**の範囲内では，カドミウム以外の元素について，植物組織の直接定量が可能である。Fernandezらも，N, B, S, Orchard Leaves #1571などの中のCu, Fe, Mnの定量を行い，500℃1分間程度の灰化で完全に灰化されたと報告している[7]。

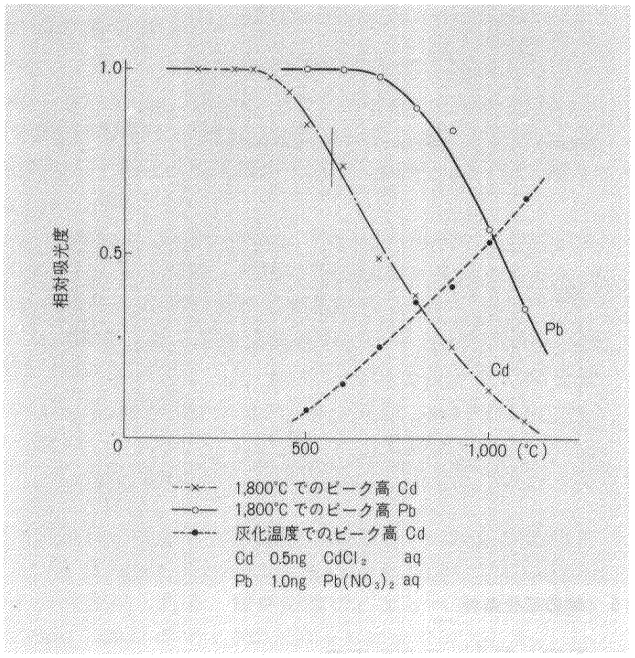


図6 Cd, Pdの灰化温度と回収率

3.4 高沸点物質中の微量金属の定量

元素の気化温度より，かなり高沸点物質である場合，元素の原子化温度を若干低くすることにより，直接定量が可能であると考えられる。原子化時に共存物が分解されず，十分な吸収ピークが得られる温度を選定すればよいわけで筆者は，SiO_2，TiO_2について検討した。

無機化学ハンドブックによれば，これらの物質の融点と沸点は，SiO_2 1,710℃，2,230℃，TiO_2 1,640℃<3,000℃である。波長280.2nmで，これらの物質の分解が認められる温度を調べると，SiO_2 2,000℃，TiO_2 2,200℃であった。**3.3**の**表1**から考えると，カドミウム，鉛の直接定量が可能である。TiO_2中の鉛の定量を試み，500℃，2分間の灰化，2,000℃での原子化でまずまずの結果が得られた。

また，鉄，クロム，マンガン，銅など，比較的気化温度の高い元素について，原子化温度と吸光度の関係を調べた。**図7**に示すように，原子化2,000℃程度でも，ある程度の吸収ピークが得られる。アルミニウム，シリカ，バナジウムのように，高い原子化温度を必要とする元素の場合，2,000℃では測定不可能であるが，銅，マンガンなどについては，測定が可能であるといえる。ただ，測定条件についてかなり検討しないと，良好な結果が得られない。

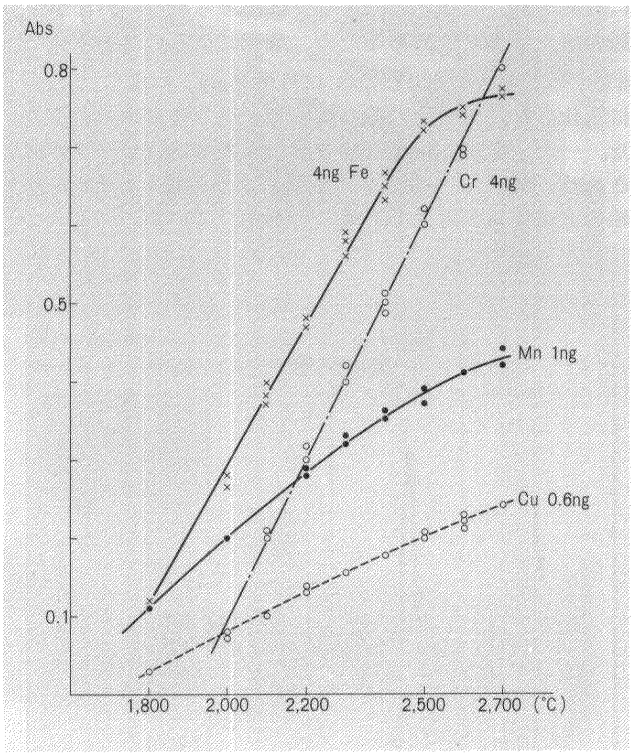


図7 原子化温度と吸光度との関係

4. 測定結果と考察

表2に，若干の測定結果を示す。各々，同一条件で5回から10回測定して，その平均値を求めた。元素量は，標準溶液の吸収ピークと比較して，検量線から求めた。顔料，医薬品などについて種々の測定を行ったが，**表1**に示す温度条件に近い温度で測定できる場合，CV10%以内の再現性で測定できる。**表2**の米中のカドミウムについては，灰化温度が500℃と高く，ロスが起っているうえに，原子化温度を低くしたため，再現性が悪くなったのであろう。

ホップの中のニッケルについて，**表3**に詳しい測定結果を示す。1回目の測定では，2個の花弁を粉砕して測定したが，2回目は，1つの花弁のみから採取し，時間をかけてよく粉砕した。

高沸点物質中の元素の測定の場合，灰化の条件は，植物

表2 測定条件と結果

試料	元素	波長 (nm)	灰化		原子化		回数	濃度	C.V. (%)
ポリエチレン	Zn	307.6	600℃	240秒	2,000℃	10秒	5	0.64μg/mg	10.4
〃	Al	309.3	1,300	90	2,700	10	5	10.1 ng/mg	8.8
米	Cd	228.8	500	120	1,600	15	10	0.15μg/mg	26.7
ホップ	Ni	232.0	1,000	60	2,700	10	9	10.6 ng/mg	14.2
							5	10.0 ng/mg	3.1
SiO_2	Cu	324.7	800	60	1,900	20	7	3.3 ng/mg	9.4
TiO_2	Pb	228.8	500	60	2,000	15	7	0.12μg/mg	18.7
			500	120	2,000	15	7	0.12μg/mg	6.5

表3 Ni in Plant Tissue（ホップの花弁）

No.1

	Sample (mg)	Ni (ng)	Conc. (ng/mg)
1	1.0	11.5	11.5
2	1.0	11.5	11.5
3	1.0	11.0	11.0
4	1.5	17.5	11.7
5	0.8	7.5	9.4
6	0.9	8.5	9.5
7	1.3	11.5	8.9
8	0.9	7.5	8.3
9	1.0	13.5	13.5
		Mean	10.6
		C.V.	14.2%

403
HGA-2000
W.L. 232.0nm
Slit 0.2nm
HCL 25mA (PE)
Ash 1,000℃ 120s
Atomizing
2,700℃ 10s
With BGC

No.2

	Sample (mg)	Ni (ng)	Conc. (ng/mg)
1	1.1	11.0	10.0
2	1.0	10.0	10.0
3	1.2	12.5	10.4
4	1.0	9.5	9.5
5	1.4	14.5	10.3
		Mean	10.0
		C.V.	3.1%

表4 Pb in TiO_3

	Sample (mg)	Ni (ng)	Conc. (ng/mg)
1	4.3	0.65	0.151
2	3.1	0.48	0.155
3	4.4	0.57	0.130
4	3.9	0.40	0.103
5	4.9	0.57	0.116
6	3.9	0.40	0.103
7	5.4	0.57	0.106
		Mean	0.123
		C.V.	18.7%

308
HGA-200
W.L. 283.3nm
Slit 0.32nm
HCL 10mA
Hitachi HLA-4
Ash 500℃ 60s
Atomizing
2,000℃ 15s
Pb 280.2nm にて
バックグランド確認

	Sample (mg)	Ni (ng)	Conc. (ng/mg)
1	3.1	0.37	0.119
2	3.0	0.40	0.133
3	3.1	0.42	0.136
4	3.5	0.43	0.123
5	4.1	0.42	0.115
6	5.2	0.64	0.123
7	5.5	0.64	0.116
		Mean	0.123
		C.V.	6.5%

Ash 500℃ 120s
Atomizing
2,000℃ 15s

組織などの場合より，大きく再現性に影響するように思われる。SiO_2中のCuの測定の場合，灰化温度と時間を変えて測定したうち，比較的再現性のよいものを**表2**に入れた。**表4**に，TiO_2中のPbの詳しい測定結果を示す。灰化時間を60秒から120秒に長くすると再現性がよくなった。わずかな測定結果から断定することはできないが，高沸点物質の場合，主成分の温度特性が測定結果に大きく影響すると考えられる。灰化時間を長くすることによって再現性はよくなるが，試料量を多くするとより長い灰化時間が必要になるなど，問題が多い。

5. おわりに

分析の迅速化，処理過程におけるコンタミの防止のために，酸分解などの処理をできるだけなくしたいという要望は，最近，非常に多くなってきている。HGAは，この要望に応える特長を有しているといえる。しかし，要求される分析精度，共存物の影響を考慮して実施する必要がある。環境分析のように，より精度を要求される場合には，特に注意すべきである。

なお，今回はできるだけバックグランド補正をしなくてもよい条件を求めたが，バックグランドの大きさが吸光度0.1程度と小さい場合には，バックグランド補正を行いながら測定することにより，各元素について，最適の温度条件で測定できる。

■ 参考文献

1) Kerber, J. D.: Atomic Absorption News-letter 10. 104, 1971
2) 石橋，佐藤，橋本：日本化学会第28春季年会，1973
3) 坂上，田渕：Hitachi Scientific Instrument News, 16, 1, 22, 1973
4) Kakn, H. L. & Schallis, J. E.: Atomic Absorption Newsletter 7, 5, 1968
5) Manning, D. C. & Fernandez, F. J.: Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1973
6) Analytical Methods for Flamless AAS' with HGA-72, Perkin Elmer
7) Fernandez, F. J. & Manning, D. C.: Atomic Absorption Application Study No. 533（未公表）

U.D.C. 543.423.5/.6.084.82−52:535.243.25.087.92

205DT形 日立自動炎光光度計の使用経験

高加国夫* 頭本宮子* 平川亜津子*

1．はじめに

炎光光度法は，いろいろな試料中のナトリウム，カリウムの高感度，正確，迅速な分析法として，広い分野で採用されている。

血清中のナトリウムとカリウムの分析にこの炎光光度法を採用していることは，生化学関係では周知の事実である。

しかし，炎光光度法はフレームの中に希釈した血清溶液を噴霧するため，従来の炎光光度計では，フレームのゆらぎによる指針のふらつきがあり，精度に不安があった。

これを解決するために，内部標準法や積分法があるが，筆者らの施設では，この両方の機能を備えた205DT形 日立自動炎光光度計（以下「205DT形」という）を設置し使用しているのでここにその使用経験をご報告する。

2．装置の概要

205DT形は，205D形炎光光度計に自動希釈，自動測定，自動記録を備えた完全自動炎光分析システムである。

205DT形の構成は，光度計本体，オートサンプラ，オートピペット，コントローラ，ディジタルレコーダの5部分より成る。

(1) 光度計本体

205D形炎光光度計（以下「205D形」という）は前述のように内部標準，積分回路内蔵で，かつメータの代りにディジタル表示を用いた装置である。

図1に205D形の本体外観図を，図2にその作動原理を示す。

中央左寄りの部分が炎光部で，ここに自動点火式のバーナを収めてある。このバーナは従来の全噴霧形のバーナと異なり，全く音のしないプレミックス形バーナを使用しているから，騒音がなく，病院内でも安心して測定ができる。

(2) オートサンプラ

大小2列の穴があけてあるターンテーブとその回転機構，ノズル移動機構などが組込んである。

外周の小さな穴に標準液や検体を配列しておくと，内周の容器にそれらの希釈液を吐出す。

検体は50検体（標準液，ブランク用の水を含む）が一度にセットできるが，それ以上の測定も検体希釈容器を追加して並べることにより可能である。

(3) オートピペット

外周に配列した標準液，検体を一定量分取し，希釈液で希釈する装置で，用手分析で用いるピペットに相当する。

205DT形では，リチウムを溶解した希釈液4.0mlで20μlの血清を希釈する。

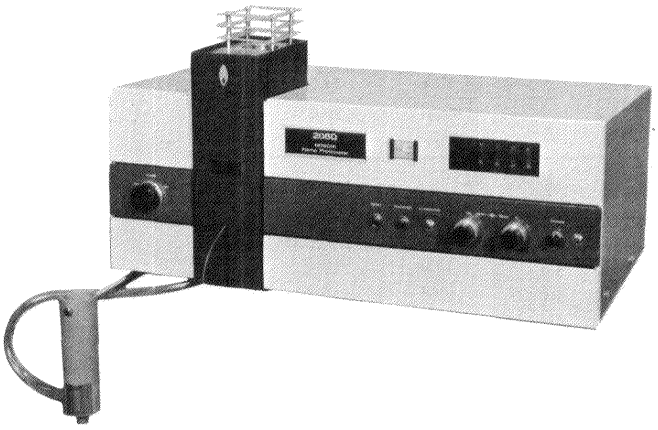


図1 205D形 日立炎光光度計の外観

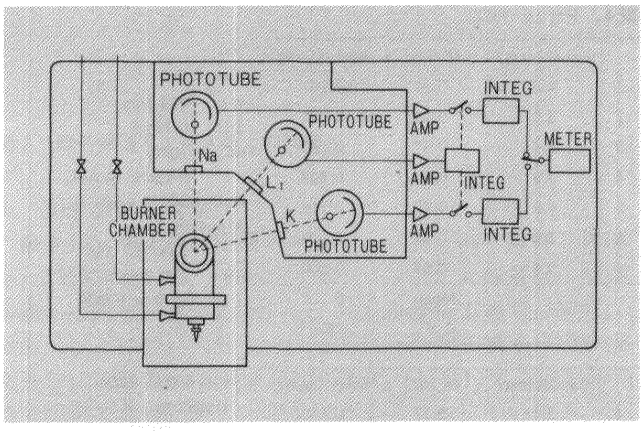


図2 リチウム内部標準・積分測定法の作動原理

(4) コントローラ

オートサンプラ，オートピペット，測定，印字指令その他すべてのコントロールを行う部分で，炎光光度計本体の台を兼ねている。

* 神奈川県総合リハビリテーションセンター
七沢障害交通リハビリテーション病院 検査部

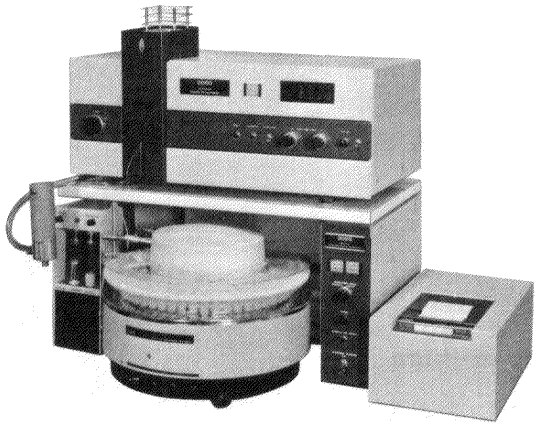


図3 205DT形 日立自動炎光光度計の外観

(5) ディジタルレコーダ

検体番号と同時にナトリウム，カリウムの測定結果を印字する部分である。

205DT形は，上記(1)～(5)で構成されるが，その外観を**図3**に示す。

3．検討結果

日常分析に205DT形を導入するに当って，その再現性，日差変動，操作性について検討した。

精度：精度の検討には，試料として市販のHYLAND（normalおよびabnormal）のコントロール血清およびプール血清を使用した。

3日間にわたって測定した結果，表1，2，3に示す成績を得た。

3日間の同一検体によるCVは，ナトリウム，カリウムいずれも1％以下で，満足すべきものであった。

操作性：操作性を比較する場合，調整手順，測定方法，迅速性などが考えられるが，今回は迅速性の面から検討してみた。

すなわち，205D形で測定したときの実質所要時間と，205DT形で測定したときの実質所要時間がどのくらいであるかを比較することにより，その操作性を判定しようと試みたものである。

検体数を50検体に限定し，用手法で希釈し，205D形で用手法で測定した場合の実質所要時間と，205DT形に血清を並べ，自動希釈，自動測定で分析した場合の実質所要時間とを調べた結果を**表4**に示す。

表1 プール血清による再現性

日	測定元素	n	$\bar{x}$	S・D	CV
第一日	Na mEq/l	29	141.4	1.29	0.91
	K mEq/l	29	4.4	0.035	0.8
第二日	Na	30	143.0	1.17	0.82
	K	30	4.5	0.037	0.82
第三日	Na	30	142.5	1.30	0.91
	K	30	4.31	0.031	0.72

表2 $\bar{x}$ の変動

測定元素	コントロール血清	第1日	第2日*	第3日
Na	normal	144.8	150.2	143.6
mEq/l	abnormal	152.1	157.6	153.1
K	normal	4.55	4.74	4.57
mEq/l	abnormal	5.64	5.99	5.80

(HYLAND Control Serum)

＊ 第2日の$\bar{x}$が高くなっているのは，容器の洗じょう不良によるものと思われる。試料容器，希釈容器は十分清浄にするよう注意を要する。

表3 HYLAND 表示値

測定元素	normal mEq/l	abnormal mEq/l
Na	146.0	153.0
K	4.6	5.7

表4 205D形と205DT形による測定所要時間の比較

項目／形式	準備	装置調整	検体配列	希釈操作	測定	後処理	計
205D	15	2		30*	10	10	67
205DT	15	2	2	27 (0)	(0)	10	56 (29)
差							11 (38)

（　）内　実際に人手を要する時間

＊個人差により異なる(38)

表4からわかるように，205D形では全操作に約67分を要するのに対して205DT形では約56分で測定終了する。

この差は11分で余り差がないように思えるが，注目すべき点は実働時間が29分で済むことである。すなわち，**表4**中の27分は他の仕事に振向けられるので，これが205DT形の利点といえよう。

4．結　論

以上検討したように，本装置は再現性がよく，操作性も用手分析法よりも優れている。

さらにディジタル表示も見易く，フレームも一定で，検体の採取から結果の記録までを完全自動化で行い，測定者の熟練度や個人差などのバラツキがないようである。したがって，日常検査に十分その機能を発揮できよう。

なお，吸引用チューブ，サンプラの移動停止，サンプル量の微量化（0.4ml必要）などにさらに改良を加えることにより，よりよい自動炎光光度計となり得よう。

その他，使用時の注意事項として，使用器具の十分な洗じょう，ピペッタの保守，周囲のじんあい，禁煙などに配慮することがぜひ必要であろう。

最後に，ご指導，ご校閲をいただいた柳下三郎部長，堀陽副部長に深甚の謝意を表します。

U.D.C. 535.651.087.9:535.243.25.083.5]:535.371

307形日立カラーアナライザ（Ⅱ）——けい光反射付属装置——

馬場護郎* 仙石正行* 嶺岸久子**

1．はじめに

現在身近にある白い紙や布のほとんどは，けい光染料によって増白されている。また，レジャーやスポーツウェアには一見してそれとわかるけい光色が多く用いられている。一方，染色関係工業でようやく実用化されつつあるコンピュータ・カラーマッチングにおいて，色が合わない原因のひとつとして，可視光によりけい光を発する染料が多いことが明らかとなってきた。このようなけい光色に対して，従来の測色用分光光度計の多くは無力であるばかりでなく，誤まった結果を与えるもので，この点を改めるようにとの強い要望があった。

このほど，307形日立カラーアナライザの特別付属品として，けい光反射付属装置を製作したので，その装置の内容，測定例について報告する。

2．反射けい光色の測定法

けい光物体にある波長の単色光が入射したとき，その物体から入射光と同じ波長の真の反射光と，入射光により励起され，入射光よりも波長の長いけい光とが反射される。このようなけい光物体の反射による色を測定するには，原理的には**図1**に示すような2分光器法が用いられる。すなわち，エネルギー補正されたけい光分光光度計を用い，各入射波長における真の反射光とけい光との強さを求め，その分布を，照明する光の分光エネルギー分布の重みをつけて積分すればよい[1]。このような場合，けい光分光光度計（エネルギー補正が完全に行われた）によって測定される量は，物体の表面上の点において，特定方向，特定照射条件における物体の放射輝度と，同じく照射された完全反射体の放射輝度との比であり，（分光）ラジアンス・ファクタと呼んでいる。そのうち，真の反射に起因するものを（分光）反射ラジアンス・ファクタ，けい光に起因するものを（分光）けい光ラジアンス・ファクタと呼ぶ。

$$\beta_{(\lambda)}=\beta s_{(\lambda)}+\beta_{L(\lambda)}=\beta s_{(\lambda)}+\frac{Le_{\lambda}}{Le_{\lambda w}}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここに

$\beta_{(\lambda)}$：分光（全）ラジアンス・ファクタ

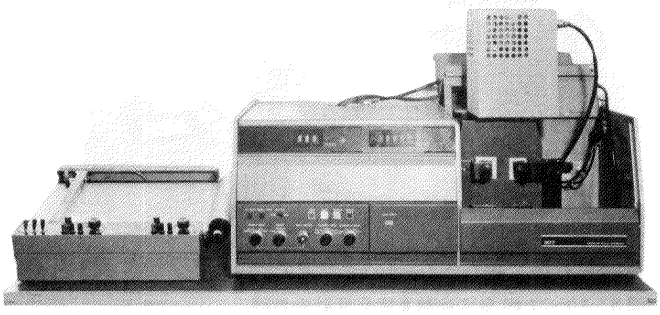
$\beta s_{(\lambda)}$：分光反射ラジアンス・ファクタ

$\beta_{L(\lambda)}$：分光けい光ラジアンス・ファクタ

$Le_{\lambda w}$：完全反射体による放射輝度

Le_{λ}：反射されるけい光の放射輝度

このように2分光器法は，反射けい光色の測色における基礎的な方法ではあるが，これに要する手間と時間はばく大なもので，研究用としてはともかく，実用的測色に用いることは困難である。そこで，ひとつの分光器による直接的なけい光測色法が必要となる。従来の測色用分光光度計の多くは，**図1**に示す1分光器法の単色光照明方式であり，このような測定では，反射されたけい光の分光分布を求めることはできないのは明らかである。もし，この方式の光源と受光器とを入れ換えて，いわゆる白色光照明（Polychromatic Illumination）とすれば，試料の真の反射光とけい光とが重畳されて測定され，視感の場合と同等の測定が行われる。この場合の照明光は，測色に用いる標準の光と同等のものであることが必要で，例えば，タングステン電球を用いて測定し，標準の光Cに対するけい光を含む色を求めることは，試料の励起スペクトルと測定装置の装置関数が既知である場合に限り可能である（**4.2**参照）。なお，1分光器法による反射物体の真の反射率およびけい光反射色の測定の原理と実際について，詳しくは末尾の文献[2)3)]を参照されたい。



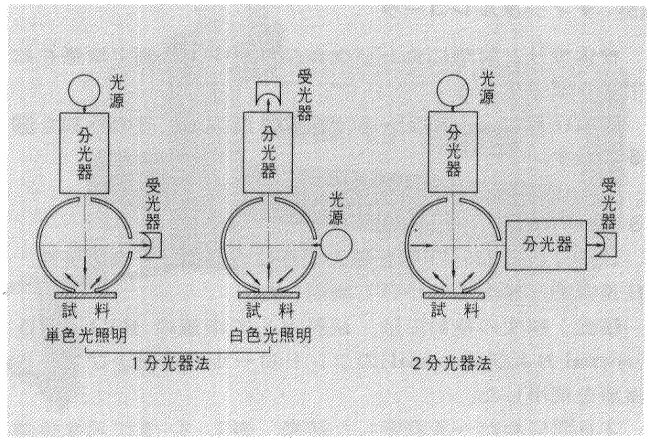


図1 反射（けい光）色の測定方法

307形日立カラーアナライザ用けい光反射付属装置は，白色光照明方式によるものであり，その装置の概要は次のとおりである。

* 日立製作所 那珂工場 光装部
** 日立製作所 那珂工場 応用技術部

3．けい光反射付属装置

けい光反射付属装置を装備した307形 日立カラーアナライザの外観を上に示す。

けい光反射付属装置は，照明用積分球および受光部より成り，それぞれ307形本体の受光用積分球および光源室の位置に取付けられ，標準の307形とほぼ同様の操作で測定が行われる。この装置を付けた場合の主な性能は次のとおりである。

(1) 照明光源　ヨウ素タングステン電球　15V 8A
　　色温度 約3,200°K
(2) 測定波長範囲　380～780nm
(3) 測光精度　±0.5%(100%フルスケールに対し)
(4) 測光値再現性　±0.2%
(5) 測光スケール　0～119.99%

照明光源としてキセノンランプを用いずヨウ素タングステン電球を用いたのは，現在の測色データの利用のなかで大きな比重を占める混色計算において，計算に影響を与えるのは主として染料の吸収部分（反射率の低い部分）であって，けい光分の影響は比較的小さいことと，それよりもむしろ再現性が高いことが要求されるためである。

しかし，白色の紙，布などのように近紫外部で励起されるけい光を用いるものに対しては，石英電球でも不満足なので，国際照明委員会の推奨する標準の光D_{65}に近紫外部においても近似する光源を使用するように検討中である。

けい光を発しない物体に対しては，単色光照明でも白色光照明でも同じ測定結果が得られることは当然である。しかし，307形の場合，織物などのように表面にテクスチャのある試料に対しては，照明受光の幾何学的条件の差（垂直照明，拡散受光と拡散照明，垂直受光との差）によって，測定される分光反射分布の間に若干の差が生じることがある。**図2**はその一例である。

4．測定例

4.1　307形とMPF-4形けい光分光光度計による染色布の測定。

図3は，試料としてKayacryl Brilliant Red B，0.1，0.25，0.5%で染色した布を用い，307形で測定したものである。図中実線は白色光照明による場合，点線は単色光照明による場合である。

図4は，MPF-4形けい光分光光度計と固体試料付属装置を用い，上記試料の励起，けい光スペクトルを求めたものである。

図3，**4**より，この試料では，染色濃度が変化するにつれて，励起，けい光スペクトルの形も変化すること，および，励起，けい光スペクトルが交差する波長と，単色光，白色光照明による分光曲線が交差する波長がほぼ等しいことが知られ，かつ，けい光スペクトルがほぼ0となる520nm以下では白色光照明による分光曲線が，また励起スペクトルがほぼ0となる630nm以上では単色光照明による分光曲線が，いずれも試料の真の分光反射率曲線を示すものと推定される。なお，307形による測定結果から，単色光照明，白色光照明，真の反射光，けい光のみの3刺激値，色度座標を求めると**表1**のようになる。

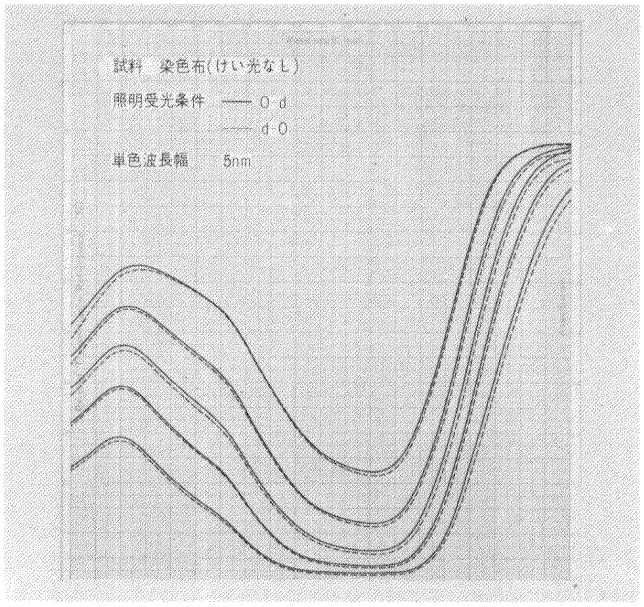


図2　照明受光条件による分光分布の差

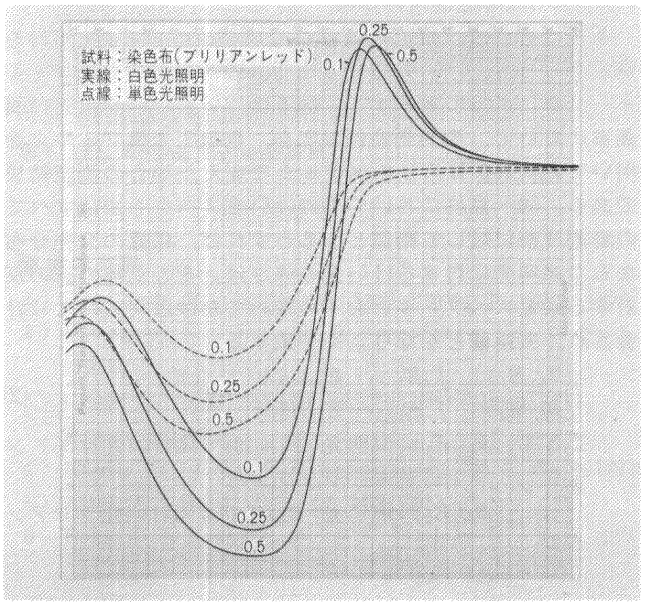


図3　307形による染色布の測定

表1　染色布の測定結果

	染色濃度	X	Y	Z	x	y
a 単色光照明	0.1%	68.27	62,59	70.24	0.3394	0.3112
	0.25	63.34	56,58	62.20	0.3478	0.3106
	0.5	57.57	50,57	54.41	0.3550	0.3094
b 白色光照明	0.1	61.75	40,68	50.54	0.4036	0.2659
	0.25	53.70	31,37	38.46	0.4347	0.2539
	0.5	45.89	24,32	28.80	0.4634	0.2456
c 真の反射	0.1	54.45	37,35	50.53	0.3825	0.2623
	0.25	46.82	28,39	38.46	0.4118	0.2497
	0.5	39.61	21,65	28.81	0.4397	0.2404
d けい光	0.1	7.300	3,335	0.002	0.6863	0.3135
	0.25	6.885	2,981	0.001	0.6978	0.3021
	0.5	6.283	2,670	0.001	0.7017	0.2982

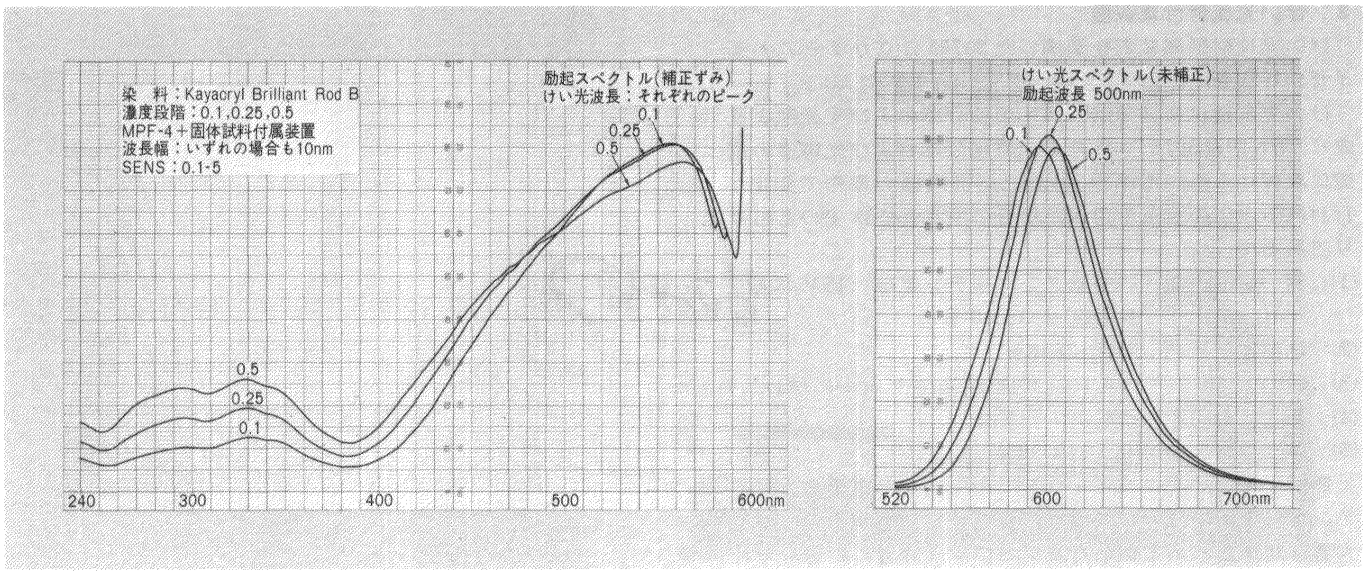


図4　染色布のけい光スペクトルと励起スペクトル

4.2　照明光の色温度の影響

前述のように，白色光照明方式でけい光を発する試料を測定するとき，けい光部分の強度は照明光の分光比エネルギー分布によって変化する。図5は，307形けい光反射付属装置において，照明光の色温度を，色温度変換フィルタを用いて約3,100°Kより8,000°Kまで変えた場合の測定結果である。同一試料においてそのけい光スペクトルはすべての励起波長に対して相似となるとすれば，任意の分光分布をもつ照明光に対するけい光の強さは，その試料の真の反射率と励定スペクトルとを予め求めておけば次式により計算され，実験値とかなりよく一致する。

$$\frac{\beta_L(E_1)}{\beta_L(E_2)}=\frac{\int E_{1(\lambda)}\cdot E_{x(\lambda)}d\lambda}{\int E_{2(\lambda)}\cdot E_{x(\lambda)}d\lambda}\cdots\cdots(2)$$

ここで　$\beta_L(E_1)$：照明光(E_1)に対するけい光ラジアンス・ファクタ

$\beta_L(E_2)$：照明光(E_2)に対するけい光ラジアンス・ファクタ

$E_{1(\lambda)}$　：照明光(E_1)の分光比エネルギー分布

$E_{2(\lambda)}$　：照明光(E_2)の分光比エネルギー分布

$E_{x(\lambda)}$　：試料の励起スペクトル

このような方法で，ヨウ素タングステン電球を用いた白色光照明方式のデータから，試料の励起スペクトルがわかれば，任意の色温度をもつ照明下でのけい光色の色を計算で求めることができる。

4.3　Two-Mode Method と Fluorescence Killing Filter を用いた測定

F.T. Simon[4] は，1分光器法により混色計算に有効なデータを求める方法として，Two-Mode Method を提案している。この方法は，けい光試料に対して同一分光光度計を用いて，単色光照明，白色光照明を行い，その結果から真の反射率とけい光分とを推定するもので，307形とけい光反射付属装置とにより実行される。

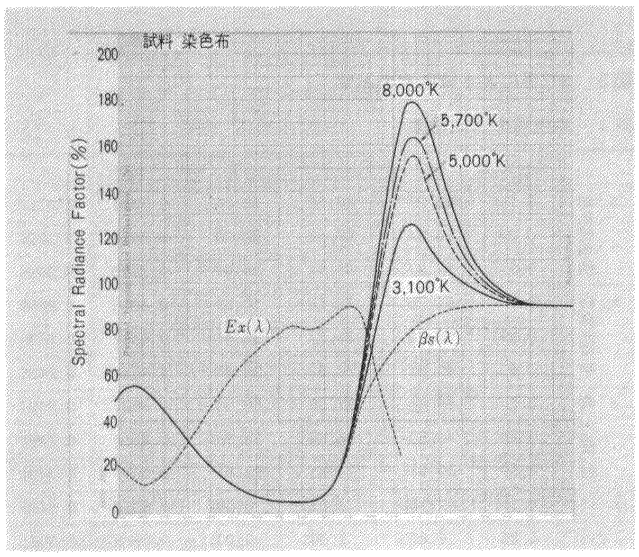


図5　照明光色温度の影響

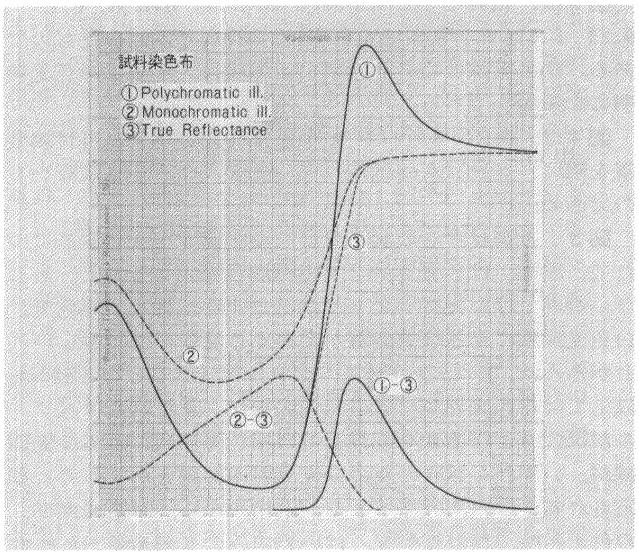


図6　Two-Mode Method

図6は，けい光試料を単色光，白色光照明で測定した結果で，これに4.1の結果を参考として真の反射率を推定したものである。白色光照明の分光分布と真の反射率との差はけい光スペクトルに対応し，単色光照明の分光分布と真の反射率との差は励起スペクトルに対応する（ただし，照明光の分光比エネルギーと測定器の装置関数による補正が必要である）。

E. Allen[5]は，1分光器法で真の反射率を求める方法として，励起スペクトルが低下する波長に切れ目波長を有するシャープカットフィルタを照明光にかけて，真の反射率を求める方法を提案し，そのようなフィルタをFluorescence Killing Filterと名付けた。

図7は307形で，2種類のシャープカットフィルタを照明光側にそう入して測定した結果である。図に見られるように，励起スペクトルとけい光スペクトルとがクロスオーバする波長範囲の広い試料に対しては，フィルタの切れ目波長をどこに選定するかによって測定結果にかなりの差を生じる。また，試料によって適切な切れ目波長をもったフィルタを用意することが困難であることから見て，この方法の採用には検討を要する。

4.4 混色計算への応用

混色計算において，試料がけい光を発するときは，単色光照明の測定結果を用いては誤まった結果となることは明かであるが，白色光照明の結果もそのまま用いて計算することは困難である。このことは，原理的には現在用いられている混色理論が色料層内における光の吸収と散乱のみを考慮し，発光を全く考慮していないことによる。この見地から，混色理論をSchusterの理論にまで遡って，発光の項を加えてとこうとする試みもあるが，実用化される段階にはいたっていない。

なお，強いけい光を発する染料の混色において，強いけい光部分を無視し，吸収部分についてアイソメリックマッチを行い，実用上十分な結果を得たとの報告もある。

筆者らは，307形とけい光反射付属装置による単色光，白色光照明の結果から，真の反射率とけい光分とを分離し，先づ真の反射率についてのメタメリックマッチを行った後，けい光分の3刺激値と染料濃度との関係を用いて補正計算を行い，一応の結果を得た[6]。ただし，この方法においても，混合するけい光染料の励起，けい光波長が相互に重なった場合には不適当で，一般的なけい光を含む色料の混色計算には，さらに進んだ理論と技法とが必要となろう。

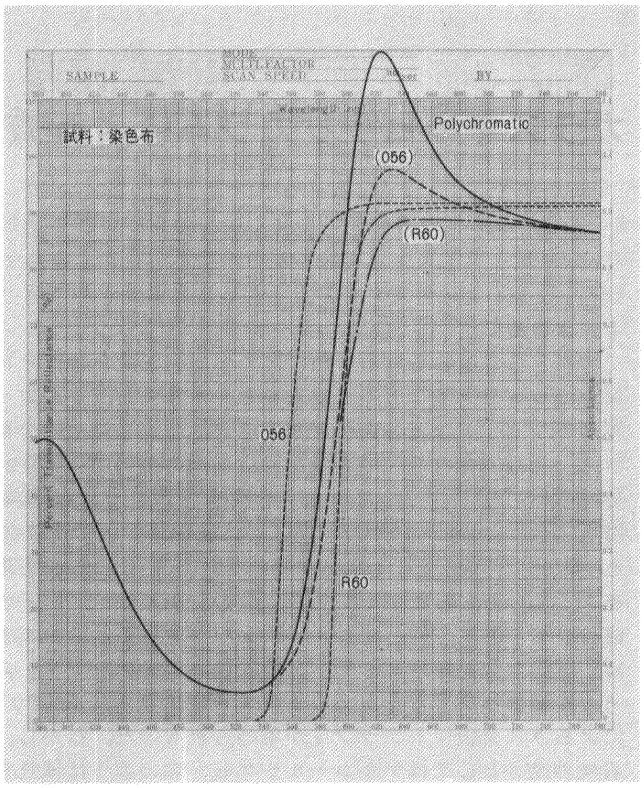


図7　Fl. Killing Filterの使用

■参考文献

1）Donaldson, R.：British J. Appl Phys., 5, 210 (1954)
2）Wyszecki, G.：J. Color & Appearance, Vol. 1, No. 5, (1972)
3）Grum, F.：XVII Session of CIE, Barcelona, 1971, Paper P71.22.
4）Simon, F.：J. Color & Appearance, Vol. 1, No. 4(1972)
5）Allen, E.：Appl. Opt., 12, 289 (1973)
6）Baba, G. & Sengoku, M.：AIC "Colour 73," York, 1973

U.D.C. 543.544.4−13:668.55/.56

ガラスキャピラリカラムによる香料成分の分析

色摩信義* 吉原桃八* 秋森伯美* 村木 繁**

1．はじめに

香料として用いられるものには，ペパーミント油，オレンジ油やレモン油などの天然香料と，エステル，アルコール，アルデヒドなど各種化合物より成る合成香料とに分類され，食品，化粧品，包装紙など広範囲の分野で利用されている。これらの香料成分は，化学的には数十ないし数百以上にも及ぶ複雑な多成分の混合物から成り，それらのひとつひとつの成分の「匂い」が全体的な匂いに微妙な影響をもっている。したがって香料成分の分析では，これらの成分をもらさず定性，定量することが望まれる。これまでは，有用な分析手段として，分離能の高いステンレス・スチール製ゴーレイカラム（以下「ゴーレイカラム」という）によるガスクロマトグラフィが用いられていた。しかし，香料の成分としてはアルコールやケトン類のように極性の大きいものも含まれており，ゴーレイカラムでも十分な分離検出ができるとはいえなかった。このような欠点を補うものとして，最近ガラスキャピラリカラムが注目されてきている。[1] 本報告では，2～3種類の香料について，このほど当社が製作したガラスキャピラリカラムとゴーレイカラムとの比較検討を行ったので，その結果について報告する。

2．ガラスキャピラリカラムの香料成分分析における有効性

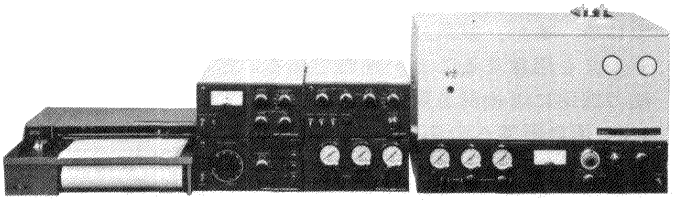
ガスクロマトグラフィで用いられる分離カラムの種類としては，

(1) 充てんカラム（Packed column）
(2) ゴーレイカラム（Golay column）
(3) SCOTカラム（Support Coated Open Tubular column）
(4) ガラスキャピラリカラム（Glass capillary column）

がある。それらの断面図を図1に示した。

(a)の充てんカラムは一般によく用いられるもので，内径3mm程度，長さは3～5mである。内部には吸着形充てん剤または液相を塗布した担体をつめる。(b)，(c)，(d)は細管カラムと呼ばれるもので，内径0.25～0.5mm，長さは20～90mのものがよく使われる。(b)のゴーレイカラムはステンレス・スチール製の細管の内面に液相を塗布したもので，充てんカラムに比べて分離がきわめてよい。(c)のSCOTカラムは，ゴーレイカラムの試料注入許容能力が小さいという欠点と高温において液相がはがれ易いという欠点を改善するために考案されたもので，内面に液相を塗希した担体が付着するような構造となっている。(b)のガラスキャピラリカラムは細管の材質として耐熱性ガラスを用いるものであり，ステンレス・スチール製のカラムに比べて塗布する液相の膜厚が薄い。一般には充てんカラムで数μ，ゴーレイカラムで1μ程度，ガラスキャピラリカラムでは0.1μ程度の厚さに液相を塗布することはよく知られている。[2]

一般にカラムの分離効率は，HETPで次式のように表



063形 日立ガスクロマトグラフ

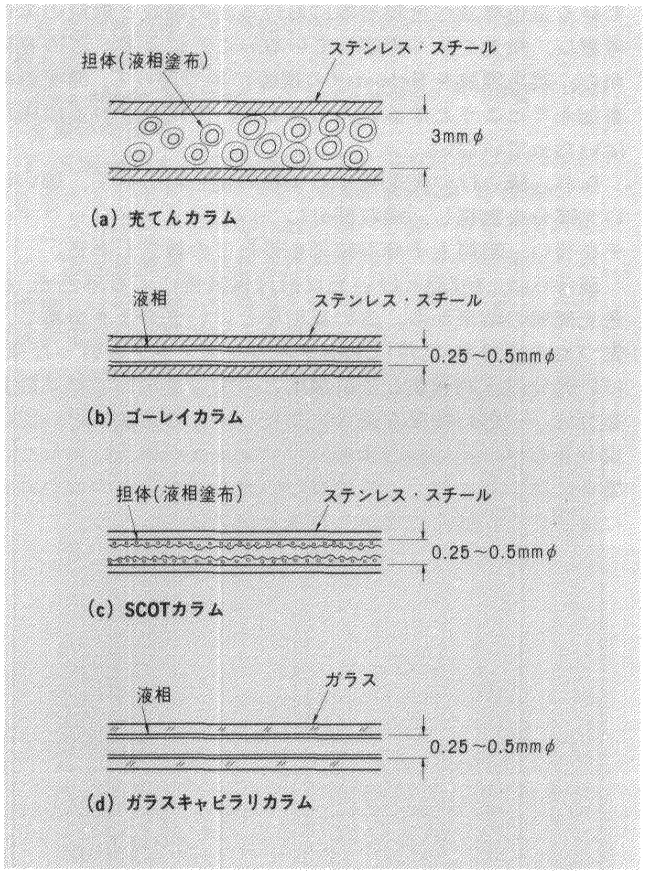


図1 カラムの種類とその断面

* 日立製作所 那珂工場
** 高砂香料工業(株)綜合研究所

わされ[3]，HETP の小さいほど分離のよいカラムである。

$$\mathrm{HETP} = B/\bar{u} + C_G\bar{u} + C_L\bar{u} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここに　$\bar{u}$　：平均ガス線速度

B　：カラム縦方向のガス拡散の項

C_G：キャリヤガス中の物質移動抵抗

C_L：液相中の物質移動抵抗

さらに，C_Lは

$$C_L = \frac{2k}{3(1+k)^2}\,\frac{d_f^2}{D_L} \quad \cdots\cdots(2)$$

で表わされる。

kは分配比であり，不活性ガスピークから試料ピークまでの保持時間と注入時から試料ピークまでの保持時間との比である。また，d_fは液相の膜厚である。

カラム中の総ガス量V_Gとカラム中の液相総量V_Lとの比をβとすると（$\beta = V_G/V_L$），

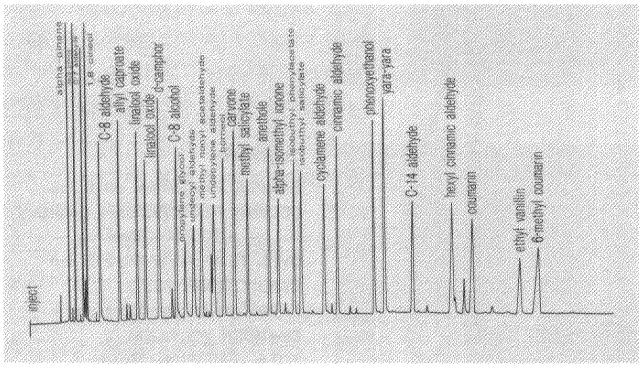


図2　標準物質混合試料の分析

〔分析条件〕
COLUMN: PEG20M, Glass Capillary (0.25φ×34m)
OVEN TEMP.: 70-180℃, 2℃/min
INJECT. TEMP.: 230℃
CARRIER GAS: N_2 1kg/cm²
INSTRUMENT: 063

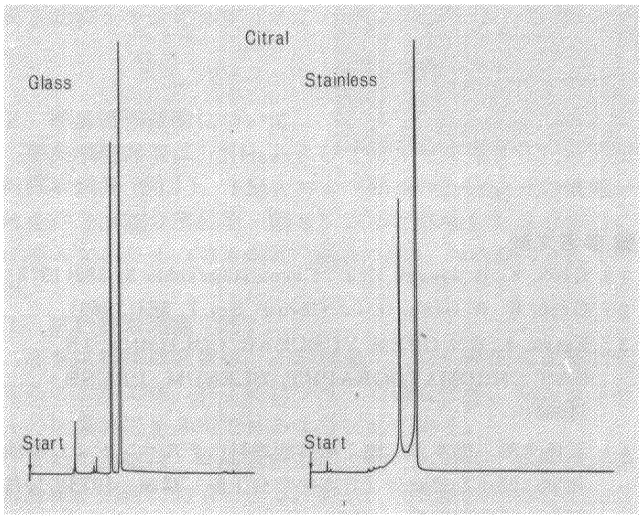


図3　ガラスキャピラリカラムとゴーレイカラムを用いたシトラールの分析

〔分析条件〕
COLUMN: PEG 20M, Glass Capillary (0.25φ×34m) & Golay (0.25φ×45m)
OVEN TEMP.: 70-180℃, 2℃/min
INJECT. TEMP.: 230℃
CARRIER GAS: N_2 1kg/cm²
INSTRUMENT: 063

$$\beta = r/2d_f \quad \cdots\cdots(3)$$

$$K = \beta k \quad \cdots\cdots(4)$$

で表わされる。

ここに　r：カラム内径（半径）

K：分配係数

ガラスキャピラリカラムでは，ゴーレイカラムに比べて液相が管壁の影響を受けることが少なく，液相の膜厚d_fを小さくできる。そのため(3)式によりβが大きくなり，(4)式においてkが小さくなる。d_fとkが小さいと(2)式においてC_Lは小さくなり，したがって，(1)式によりHETPを小さくでき，分離効率のよいカラムが得られる。

これがガラスキャピラリカラムの第1の利点である。これは高い分離能を有するので，ゴーレイカラムより短い長さで使用できるともいえる。さらに第2の利点として，金属に比べてガラスは反応性が小さく，化学的に不安定な香料成分や生体試料などの分析に有効である。第3に，熱安定性がよく，ゴーレイカラムに比べて寿命が長い。第4に，材質がガラスなので，金属性のゴーレイカラムに比べて安価である。以上のような種々の利点を考えると，ガラスキャピラリカラムは香料成分の分析に最も適したカラムの一つであるといえる。

3．測定例

3.1　標準物質混合試料の分析

図2にガラスキャピラリカラムを用いた標準物質混合試料の分析例を示す。これらの標準物質は香料成分中によく見出されるものである。昇温によるベースラインの変動が少なく，高沸点の試料もテーリングせずによく分離されている。

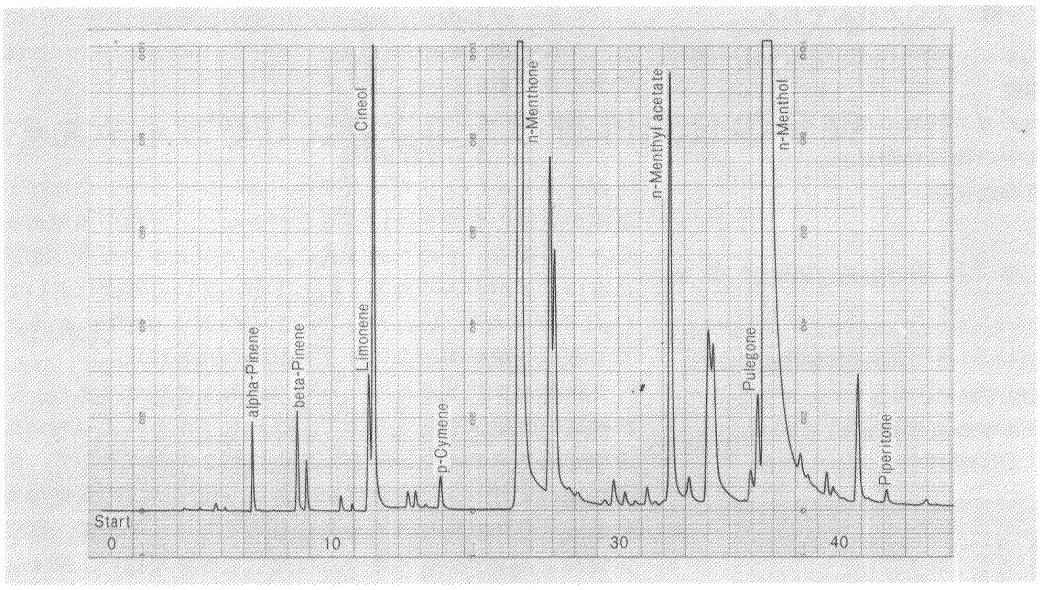
3.2　シトラールの分析[4]

図3にガラスキャピラリカラムとゴーレイカラムを用いたシトラールの分析結果の比較を示す。分析条件は同じであるが，ゴーレイカラムは45m，ガラスキャピラリカラムは34mである。図から明らかなように，ゴーレイカラムではピークがリーディングしたかのような，なだらかな立ち上がり部分があり，ガラスキャピラリカラムではシャープに成分が流出している。これはガラスキャピラリカラムにおいて，カラムとの相互作用により，試料が吸着したり分解したりすることがないことを示していると考えられる。

3.3　ペパーミント油の分析[5][6]

図4にゴーレイカラム，**図5**にガラスキャピラリカラムによるGC/MS装置（ガスクロマトグラフ/マススペクトル）でのペパーミント油の測定例を示す。カラム入口はGCと同一のスプリット方式を使用しているが，カラム出口はMSのイオン源（≒1×10^{-5}Torr）に直結した方式で測定したTIM（Total Ion Monitor）によるクロマトグラムである。

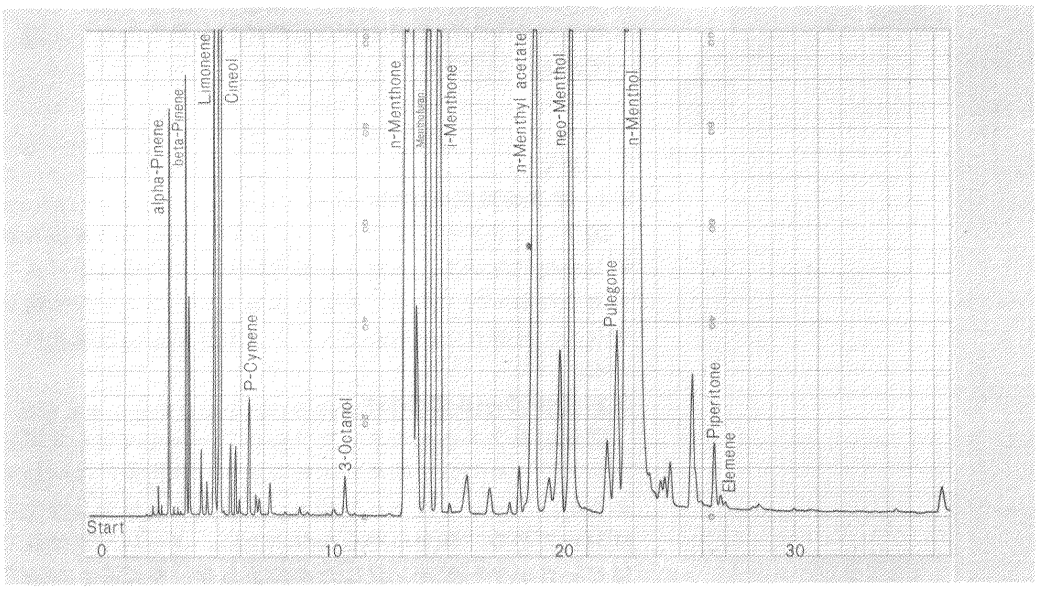
クロマトグラムに記入した成分名はマススペクトルおよび標準試料のGC保持時間より同定した。図から明らかなように，ガラスキャピラリカラムによるクロマトグラムのほうにより数多いシャープなピークが見られ，またゴーレイカラムでは主成分のn-メントールにかくれていた成分が，ガラスキャピラリカラムによる分析では表われている。



分析条件

SAMPLE: Peppermint oil 0.4μl
COLUMN: PEG-20M, SUS Golay (0.25ϕ × 45m)
OVEN TEMP.: 60-170°C, 2°C/min
INJECT. TEMP.: 230°C
CARRIER GAS: He, 0.4kg/cm^2
CHAMBER VOLT: 20V
TOTAL EMISSION: 240μA
SENSITIVITY: 10×0.2V, T.I.M.
INSTRUMENT: RMU-6MG

図4　ゴーレイカラム＋GC/MSによるペパーミント油の分析



分析条件

SAMPLE: Peppermint oil 0.2μl
COLUMN: PEG-20M, Glass Capillary (0.25ϕ × 30m)
OVEN TEMP: 60-170°C, 2°C/min
INJECT. TEMP.: 230°C
CARRIER. GAS: He, 0.2kg/cm^2
CHAMBER VOLT: 20V
TOTAL EMISSION: 240μA
SENSITIVITY: 3×0.2V, T.I.M.
INSTRUMENT: RMU-6MG

図5　ガラスキャピラリカラム＋GC/MSによるペパーミント油の分析

4．おわりに

以上，ガラスキャピラリカラムの有用性，特に香料成分を分析する際の有用性について述べた。測定例としては，PEG20Mを塗布したガラスキャピラリカラムによるものを示したが，他の液相についても種々検討を試みており，香料関係だけでなく，石油や生化学分野への分析にもガラスキャピラリカラムが今後大いに用いられて行くものと思われる。最後に，豊富な資料と数々の有意義な助言をいただいた京都薬科大学の正田芳郎教授および橋本圭二講師に心から感謝申しあげる。

■参考文献

1）Grob, K. & Jaeggi, H. J.：Chromatographia **5**, 382(1972)
2）Grob, K. & Grob, G.：J. Chrom. Sci. **7**, 584(1969)
3）Ettre, L. S.：OPEN TUBULAR COLUMNS IN GAS CHROMATOGRAPHY, PLENUM PRESS (1965)
4）正田芳郎，橋本圭二他：第17回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会（日本化学会主催）講演，1973年10月岡山　講演要旨集 p. 113.
5）Morison, D.：J. Agr. Food Chem. **9**, 230 (1961)
6）Benezet：P. E. O. R. **38**, 242 (1947)

U.D.C. 543.4/.5.053.084.83:541.694.06
546.171.1＋546.221.1＋547.233.31＋547.269.11

日立悪臭濃縮装置による悪臭成分の分析

平田源蔵* 永井久晃* 高橋秀夫**

1. はじめに

悪臭防止法の施行に伴って，環境庁告示第9号（昭和47年5月30日）により，悪臭成分5物質の測定法が定められた。

それによると，メチルメルカプタン，硫化水素および硫化メチルの硫黄化合物は，ガスクロマトグラフ（以下「GC」という）の炎光光度形検出器（FPD）で測定し，トリメチルアミン（以下「TMA」という）は水素炎イオン化検出器（FID）で測定する。また，アンモニアについては比色法にて測定を行う。

それらの悪臭物質を測定する場合には，大気中の濃度が低いので比較的多量の大気を採取し濃縮を行う必要がある。

日立製作所では，それらの悪臭物質の採取－濃縮－分解－導入を行う悪臭濃縮装置を開発し，環境庁告示第9号に定められている悪臭5物質を十分に測定することができたのでここに報告する。

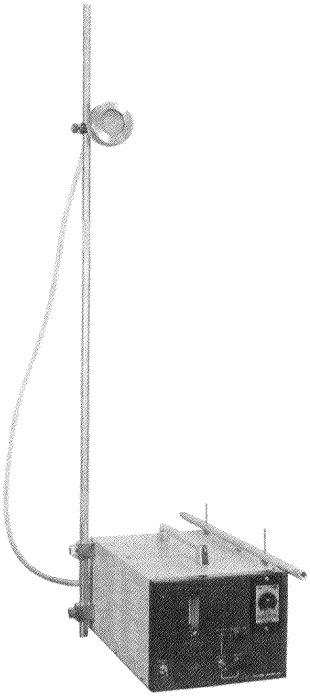


図1　悪臭試料採取装置

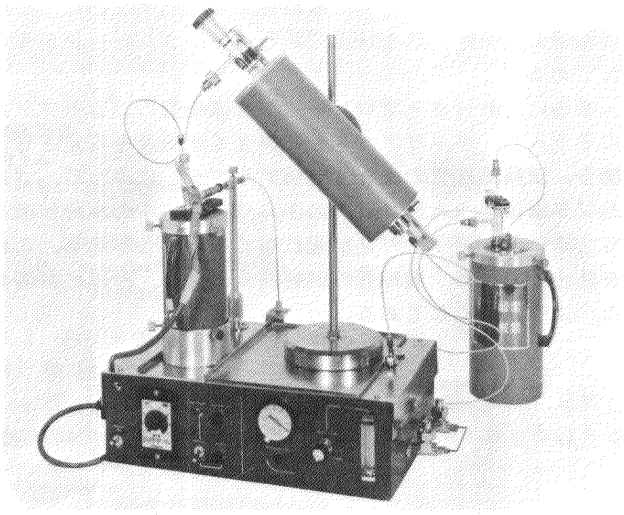


図2　悪臭濃縮分解装置（硫黄成分の場合）

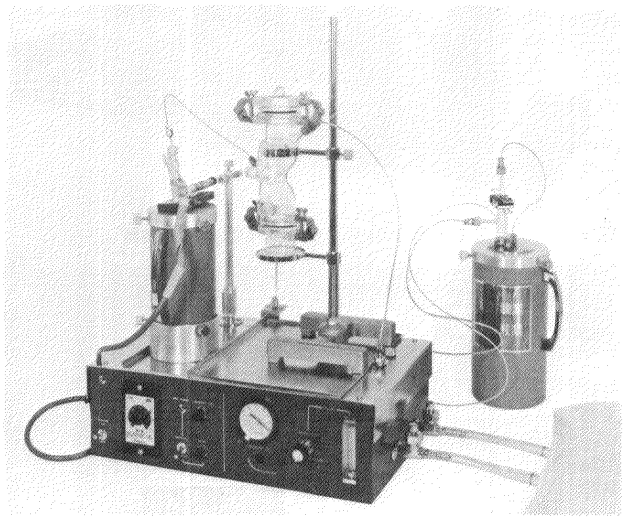


図3　悪臭濃縮分解装置（TMAの場合）

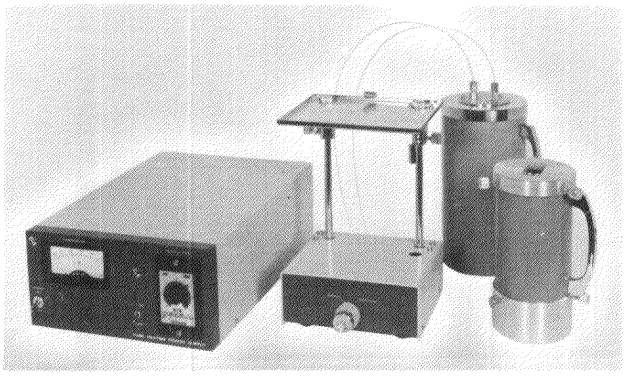


図4　悪臭試料導入装置

2. 悪臭濃縮装置について

悪臭濃縮装置は，NH_3およびTMAを採取するための試料採取装置（**図1**），TMAおよび硫黄化合物成分の濃縮分解を行う濃縮分解装置（**図2**）および濃縮した成分をGCに導入するための導入装置（**図3**，**図4**）から構成されている。

(1) 試料採取装置（図1）

悪臭試料採取装置は，小形軽量で，吸引時間を自動設定することができ，終了時はブザーで確認でき，NH_3とTMAの捕集濾紙を共用できるようにしてある。

また，濾紙は，硫酸濾紙の他に防じん濾紙，硫酸飛沫捕集濾紙を同時に装着できる。特に，防塵濾紙は硫安工場などのNH_3の測定に有効である。

(2) 悪臭試料濃縮分解装置（図2）

悪臭試料濃縮分解装置は，硫黄化合物の濃縮とTMAの分解濃縮が1台の装置で共用できる。

特に，TMAの測定の場合，分解びんの空気漏れなどがあれば，大気中に含まれる炭化水素のピークが溶出して，

*　日立製作所 那珂工場 応用技術部
**　日立製作所 那珂工場 光装部

真のTMAの測定が不可能になってしまう。そこで，TMAの分解びんは空気漏れを防ぐためにスリ合せ部をなくしOリングシール方式を採っている。

また，分解びん中の大気を精製窒素ガスで置換すること，およびアルカリ水溶液（KOH）中の揮発性溶存有機物を窒素バブリングにより除くことが可能である。

硫黄化合物成分の検量線を作成する場合，試料濃縮管に試料を注入し，加熱導入して検量線を作成するが，再現性をよくすることと，完全に試料を加熱追出すために，試料濃縮管の試料注入部を加温できるようにプレヒータが装着してある。

さらに，針付きテフロンチーブを濃縮管のゴムセプタムにそう入し，キャリアガスを切換えて記録計を安定させる場合，試料濃縮管の冷媒（液体アルゴン）によって，ゴムセプタムにそう入した針穴にキャリアガス中の水分が凍ってしまい，キャリアガスが流れなくなる場合がある。これを防止するため，濃縮管の試料注入部分は，冷媒の影響のないように長くしてある。

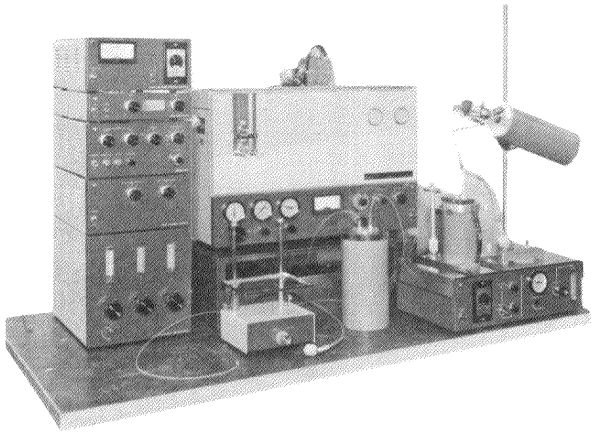


図5　063形 日立ガスクロマトグラフ＋悪臭濃縮装置

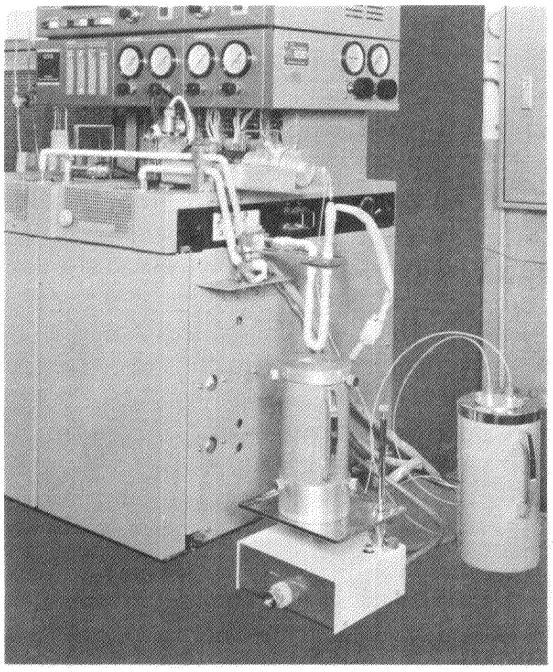


図6　073形 日立ガスクロマトグラフ＋悪臭試料導入装置

(3) 悪臭試料導入装置（図3，図4）

悪臭試料導入装置は，冷却槽に連動してヒータが入る安全設計で，試料濃縮管は任意の時間（タイマにより設定）で任意の温度まで昇温できる（バリオームにより設定）ように設計されている。

図5に063形GCと悪臭濃縮装置との組合せ，また図6に073形GCと悪臭試料導入装置との組合せを示す。

3．測定法

測定は環境庁告示第9号および関連法規に準拠して行ったが，下記に2，3異なる点を示す。

3.1 アンモニアの測定法

アンモニウムイオン濃度（NH_4^+）の検量線および捕集濾紙を測定する場合，ピリジン，ピラゾロン混液にて発色し，四塩化炭素にて抽出するが，その場合四塩化炭素を20mlにて抽出を行って10mlの抽出液でスペクトルを測定した。

3.2 硫黄化合物の測定法

(1) 濃縮管を冷却する冷媒に液体アルゴンを使用した。これはTMAの場合も同様である。

(2) 濃縮管の加熱昇温条件は冷媒の温度（約−186℃）から150℃までの2分間とした。これはTMAの場合も同様である。

(3) 分析用のカラムは，硫化水素の再現性，亜硫酸ガスと硫化メチルおよび二硫化炭素とメチルメルカプタンの分離の点から，5％Poly phenlyeter/Chromosorb W AW (DMCS) (80/100) 3.2ϕ×6mを使用した。

3.3 TMAの測定法

(1) TMAの捕集条件：有効径50mmの濾紙を使用し，20l（4l/min×5min）の大気を捕集した。

(2) 捕集濾紙をアルカリ液で分解するが，アルカリ溶液は40％KOH水溶液を使用した。

(3) アルカリ分解は15分間（精製窒素ガス0.2l/min通気）行った。

4．測定例

4.1 アンモニア〔NH_3〕

(1) 検量線

アンモニア標準溶液（NH_4^+ 2μg/ml）5，10，20，40mlを段階的にとり，それぞれ水を加えて50mlとした後，環境庁告示第9号に定められた操作をし，吸光度による検量線を作成すると図7のようになる（四塩化炭素抽出20ml）。

(2) 測定例

大気を25ℓ（5l/min×5min）硫酸濾紙に捕集し，水にて抽出し，検量線作成時と同様の操作を行い，測定した。

測定吸光度は，図7の検量線よりNH_3の量を求め，(1)式より大気中のNH_3濃度を求めると

$$C=\frac{22.4A}{17V\dfrac{273}{273+t}\dfrac{P}{76t}}\ (\mathrm{ppm}) \quad \cdots\cdots (1)$$

ここに，C：大気中のNH_3濃度（ppm）
V：採気量（ℓ）
A：アンモニア量（μg）
t：採気時の気温（℃）
p：採気時の気圧（mmHg）

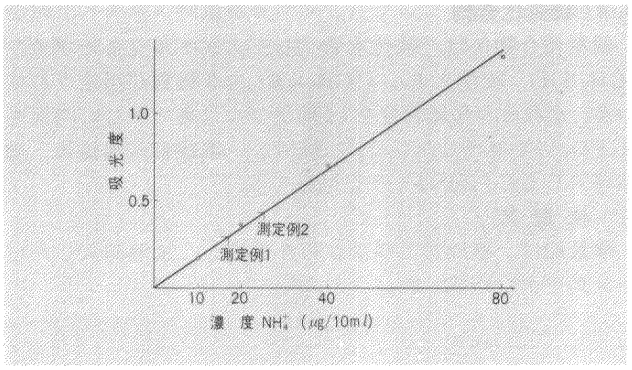


図7　アンモニアの検量線

測定条件

スリット　：1 nm
レンジ　：Abs 0-2
走査速度　：60nm/min.
チャート速度：60nm/min.
測定機種　：624形 日立分光光度計

測定結果

○し尿処理場の大気分析（測定例 1）　0.91ppm
○養鶏場の大気分析（測定例 2）　1.33ppm

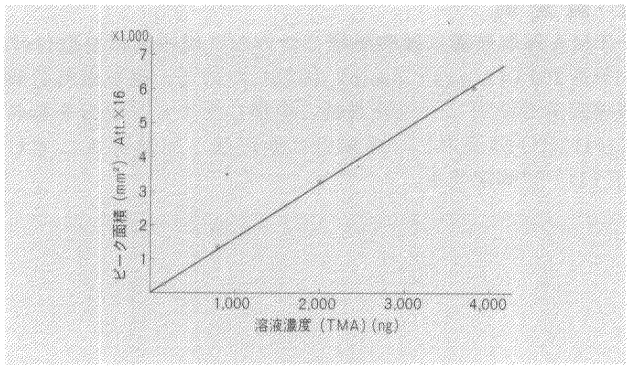


図8　トリメチルアミンの検量線

測定条件

カラム
　液相：15%　Diglycerol
　　5%　Tetraethylene pentamine
　　2%　NaOH
　担体：Chromosorb W AW (DMCS)
　　3φ×3m (glass)

温度：Col：70°C
　　Inj：130°C
キャリアガス：N_2 40ml/min
チャート速度：10mm/min

4.2　トリメチルアミン〔$(CH_3)_3N$〕

(1) 検量線

トリメチルアミン水溶液をエタノールで段階的に希釈し，濃縮管に試料を注入して，加熱導入し，検量線を作成すると**図8**のようになる。

検量線を作成したクロマトグラムを**図9**に示す。

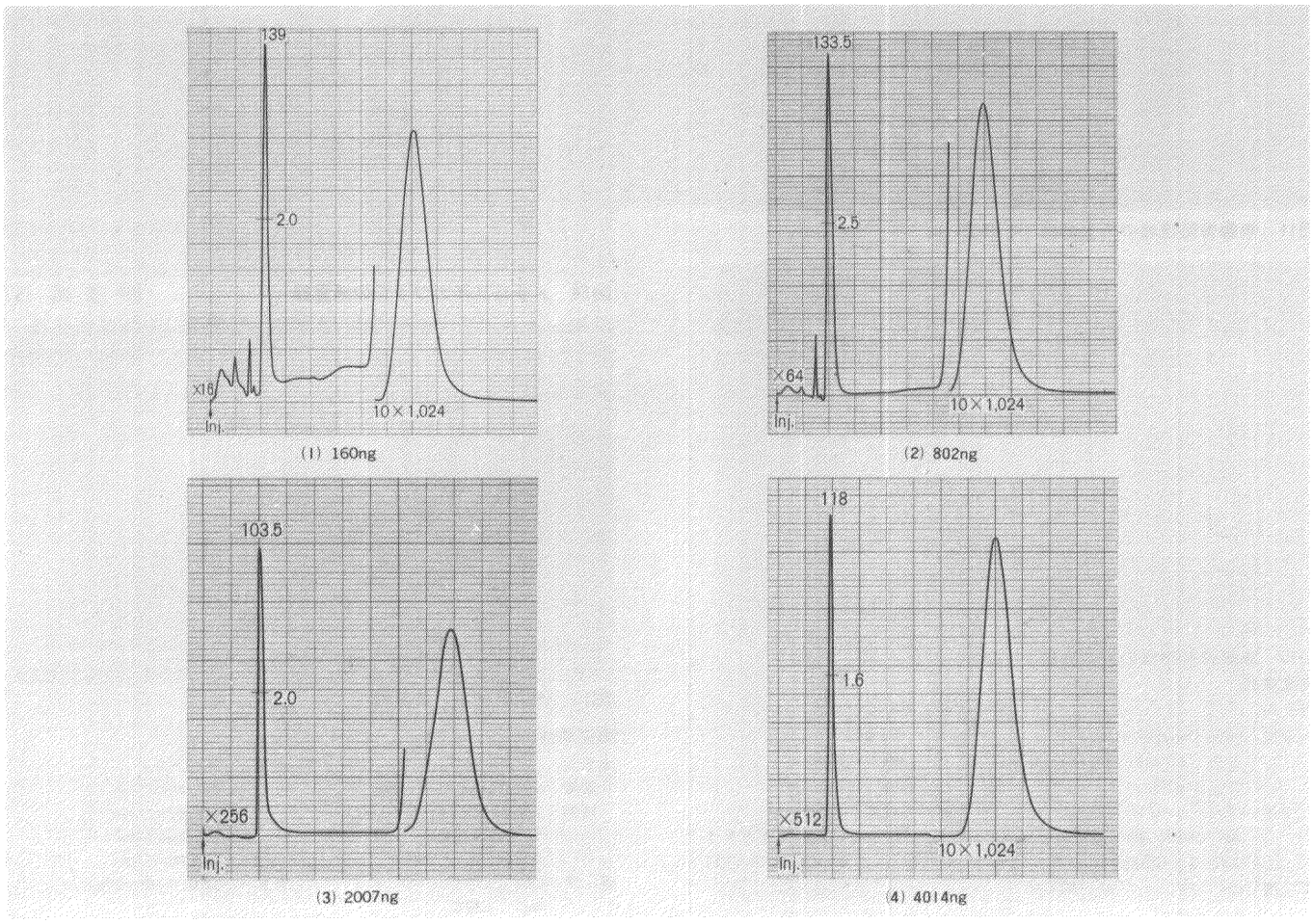


図9　トリメチルアミンの検量線用クロマトグラム

(2) 測 定 例

TMA採取装置に硫酸処理したガラス繊維濾紙を取付け，大気を20l（4l/min×5min）採取したのち，悪臭試料分解濃縮装置を使用し，硫酸濾紙に捕集したアミン成分を40%KOHで分解追出し，濃縮管に濃縮後，加熱導入しGC（FID）で測定する。

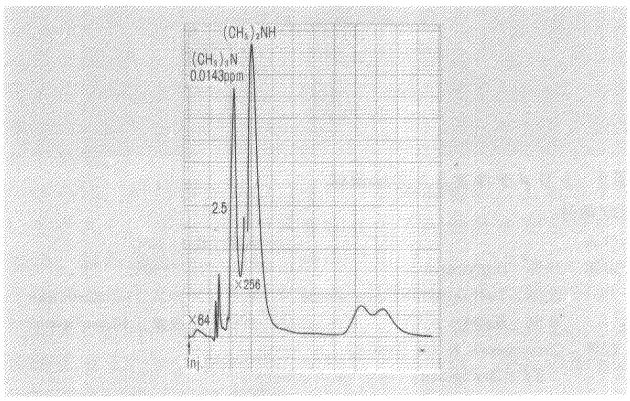


図10 魚腸骨処理場の大気分析（その1）

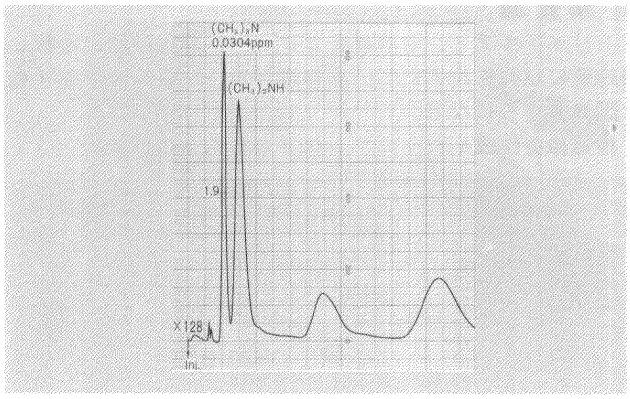


図11 魚腸骨処理場の大気分析（その2）

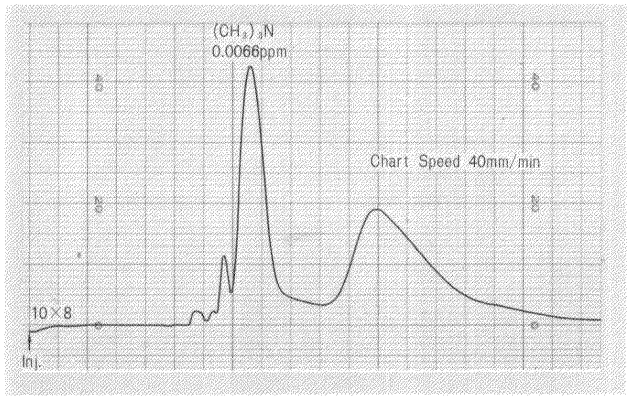


図12 魚腸骨処理場の大気分析（その3）

測定条件

カラム
液相：15% Diglycerol
5% Tetraethylene pentamine
2% NaOH
担体：Chromosorb W
AW (DMCS) 80～100mesh
3ϕ×3m (glass)
温 度：Col 70°C Inj 130°C
Det 130°C

流量：キャリアガス
N_2 40ml/min
H_2 0.8kg/cm^2
Air 1.2kg/cm^2
チャート速度：10mm/min
測 定 機 種：073形 日立ガスクロマトグラフ(FID)

4.4 硫黄化合物

硫黄化合物には，硫化水素（H_2S），メチルメルカプタン（CH_3SH），硫化メチル（$(CH_3)_2S$）の3物質が指定されている。それらの悪臭成分を1l捕集びん（あらかじめ内面をH_3PO_4にて処理したもの）に採気し，濃縮管に濃縮後，加熱導入しGC（FPD）にて測定する。

(1) 検 量 線

検量線は，濃縮管で標準試料を濃縮し，加熱導入したピーク高さより作成した。

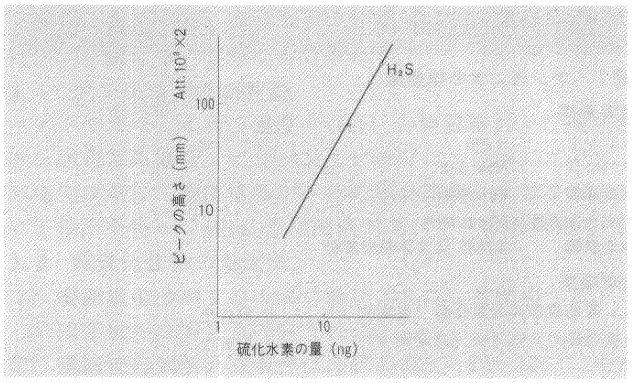


図13 硫化水素の検量線

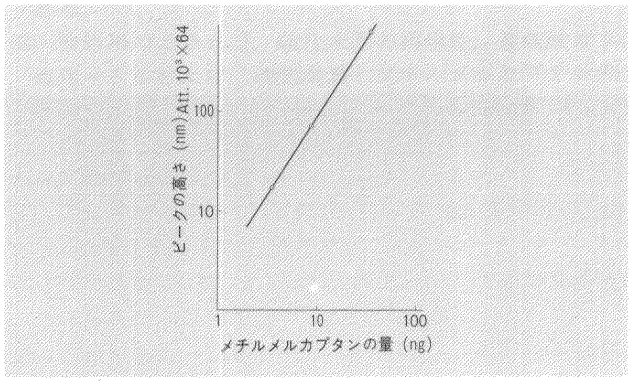


図14 メチルメルカプタンの検量線

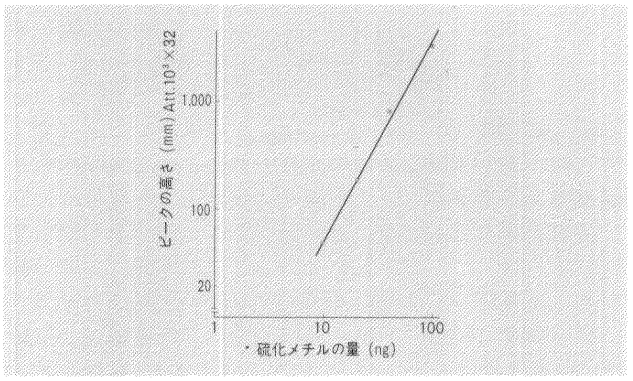


図15 硫化メチルの検量線

測定条件

カラム
液相：5% Polyphenyl ether
担体：Chromosorb W AW (DMCS)
80～100mesh
3.2ϕ×6m(テフロン)
温 度：Col 70°C
Inj 130°C
Det 130°C

流量：キャリアガス
N_2 40ml/min
H_2 80ml/min
O_2 20ml/min
N_2 20ml/min
チャート速度：10mm/min

硫化メチルの検量線を作成したクロマトグラムを**図16**に示す。

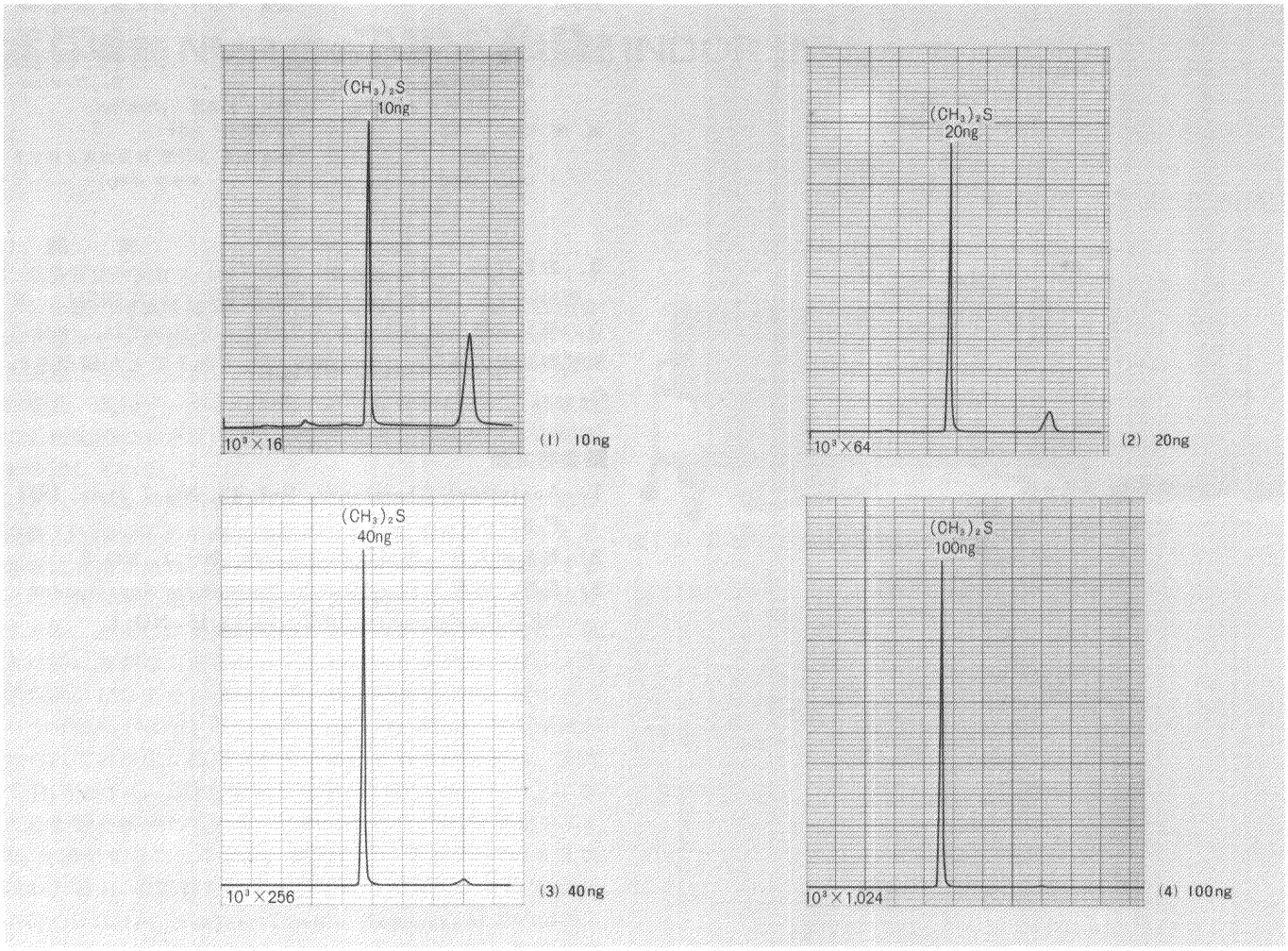


図16　硫化メチルの検量線用クロマトグラム

(2) 測 定 例

あらかじめ1l捕集びんに精製窒素ガスを充てんし，試料濃縮管に捕集びんの窒素ガスを濃縮し，GC(FPD)にて測定し，各々の1l捕集びんのブランク試験後，1l捕集びんを減圧し採気キャピラリ管(0.21ϕ×50mm)を取付け，バルブを開いて5分間採気した後，速かに測定した。

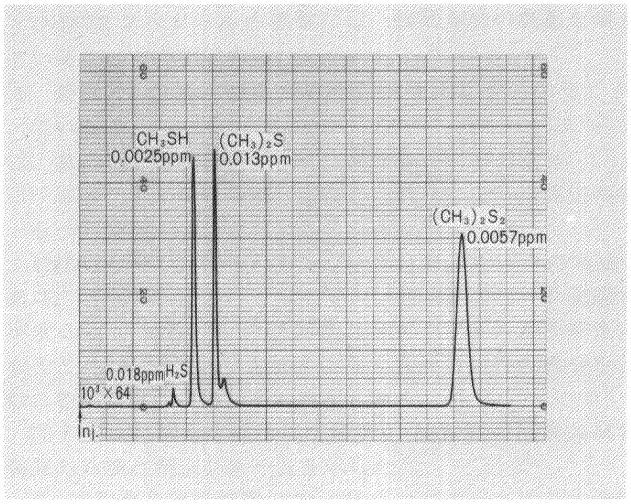


図17　クラフトパルプ工場の大気分析（その1）

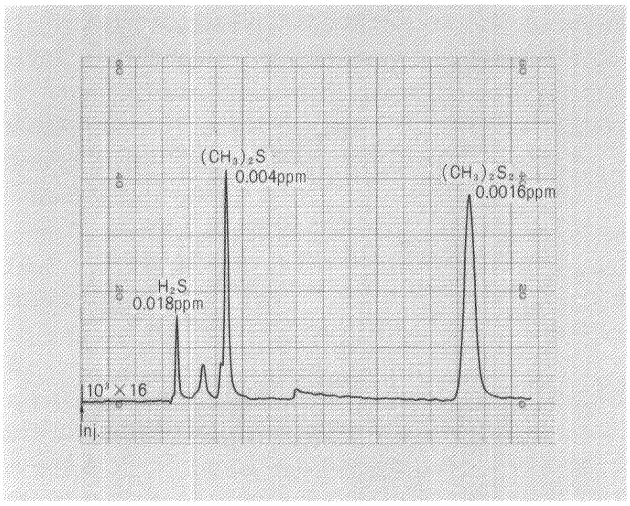


図18　クラフトパルプ工場大気分析（その2）

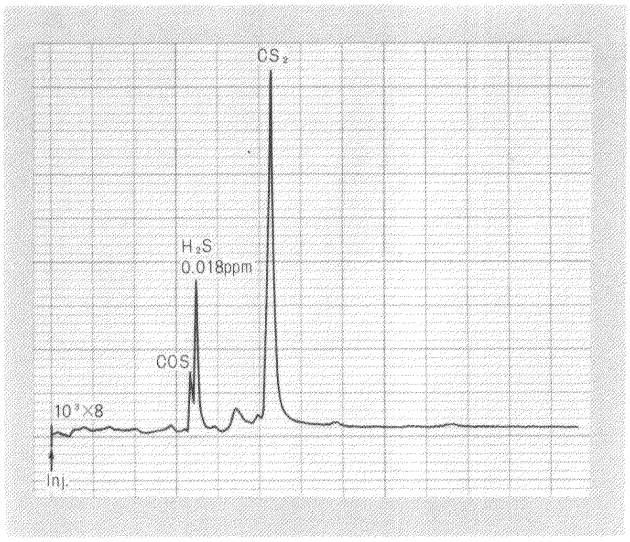


図19　石油化学工場の大気分析

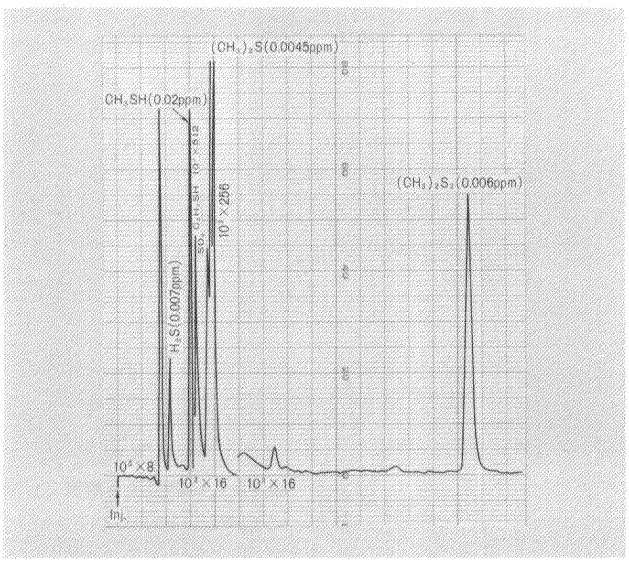


図20　油脂化学工場の大気分析

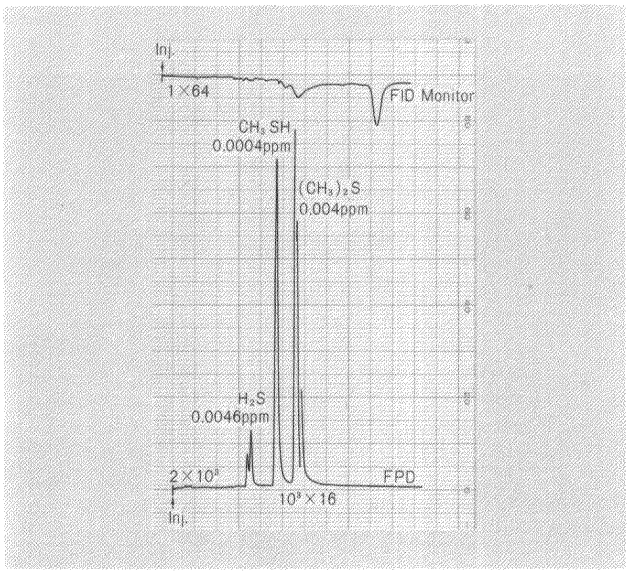


図21　し尿処理場の大気分析

測定条件

カラム
　液相：5％ Poly phenyl ether
　担体：Chromosorb W AW (DMCS)
　　80～100mesh
　　3.2φ×6m(テフロン)
温　度：Col.　70°C
　　Inj.　130°C
　　Det.　130°C

流量：キャリアガス N_2　40ml/min
　　H_2　80ml/min
　　O_2　20ml/min
　　N_2　20ml/min
チャート速度：10nm/min
FPD電圧：750V
測定機種：073形 日立ガスクロマトグラフ (FPD)

5. おわりに

悪臭防止法で定められた悪臭5物質について測定し，日立の悪臭濃縮装置およびガスクロマトグラフでは，十分に規制範囲内の濃度について測定可能であることが確認された。

■参考文献

1) Analytical Chemistry, Vol. 43, NO. 7 June, 1971 P. 827～
2) 悪臭研究会：悪臭公害対策資料　NO. 1, NO. 2
3) 色摩，石黒：The Hitachi Scientific Instrument NEWS, February 1972, VOL. 15 NO. 1

U.D.C. 543.422.25

高分解能NMRにおける水素核間INDOR法

藤枝邦美* 池辺義紀*

1. 緒　言

高分解能NMRスペクトルで，構造解析を行う場合，スペクトル線の帰属を確実に決定する必要がある。簡単な化合物で核スピンの数が少ないときには，理論的にスペクトルを決定できる。しかし，複雑な系では解析不可能で，多くの場合，既知データより集積された結果をもとに，経験的にも理論的にも矛盾のない解釈を行ってスペクトルの帰属を決定している。

スペクトルの解析を行ううえで，特にスピンスピン結合定数（J）は分子の中の共鳴核の互の位置関係を知るうえで非常に有用であり，分子に固有の値を示す。Jを確認するには，異なった磁場で測定した2種類のスペクトルを比較するか，あるいは多重共鳴法によるのが一般的である。後者は特に重要な方法となっており，スピンデカップリング，選択的スピンデカップリング，ティックリング，核オーバハウザ効果（NOE）といった手法については，その詳細が知られており広く応用されている。これらの方法は，すべてH_1を掃引し，H_2を固定してH_2のH_1スペクトル上に与える影響を観測している。これに対して，H_1を固定して，H_2を掃引することにより，観測しているH_1シグナル上に現われるH_2の影響を観測することもできる。この方法は，INDOR（Inter Nuclear Double Resonance）と呼ばれており，同核種の場合Homonuclear INDOR法，異種核間ではHetero nuclear INDOR法と称されている。

INDOR法は応用範囲が広く，今後その発展が期待されているが，ここでは，特に水素核間INDOR法について，簡単な応用例につき測定法をあげてその紹介を試みた。

2. 装置の構成

INDORスペクトルの測定には，装置が次の機能を備えていることが必要である。

(1) 装置の周波数／磁場の安定性（$0.1H_2$以上）がすぐれている。

(2) H_2（ω_2）の直線性がよく，周波数掃引ができる。

(3) スペクトルの再現性，すなわち高度の分解能安定性をもっている。

INDOR法で，得られるシグナルはH_1のピークの増減であり，スペクトルのベースラインは観測核のピーク先端を示すことになる。このため観測核のシグナルが不安定になると，INDORスペクトルはNMR現象以外の成分を含むことになり，情報が失われてしまう。

図1(a)(b)に測定に使用した日立R-22形高分解能NMR装置の外観と測定システムを示した[注]。

R-22形高分解能装置は21,000ガウスの永久磁石を使用し，水素核で90MHzの共鳴周波数をもっている。磁石部は35℃±1/100℃以下に温度制御されて，磁場の安定性，ポールピース間の磁場分布安定性を得ている。磁石内部に熱の発生源のない永久磁石システムは，磁場の安定性の点からINDOR法の実験に最適といえよう。

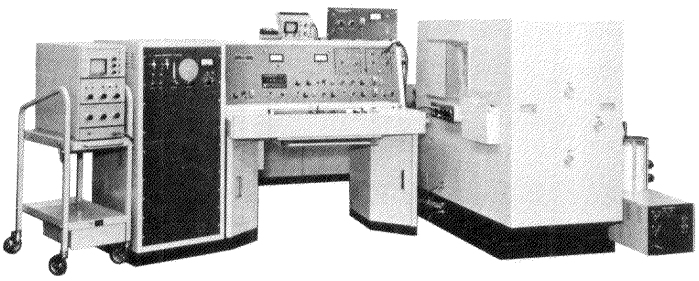


図1(a)　R-22形 日立高分解能核磁気共鳴装置

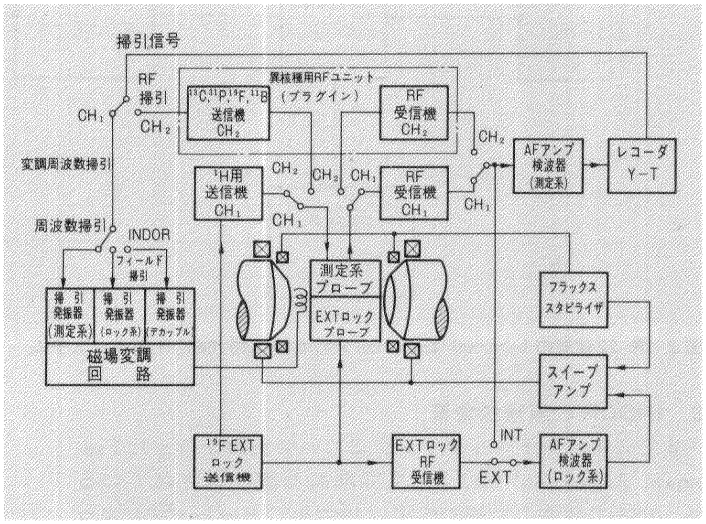


図1(b)　R-22測定システム

（注）R-22装置は標準構成のみで，水素核間INDORの測定を行うことができる

R-22装置のINDOR測定システムを**図2**に示した。

測定には固定のRF磁場（f_R）を3つのAF（fm_1，fm_2，fm_3）三重磁場変調し，3つの共鳴を同時に行わせ，1つを測定信号共鳴（f_R+fm_1），1つを磁場のロックオン共鳴（f_R+fm_2），残りをデカップル共鳴（f_R+fm_3）に用いている。

INDOR測定のときは，fm_1，fm_2を固定して，常に測定信号を観測しながらfm_3を掃引することによってスペクトルを得ることができる。fm_3の掃引はレコーダのX軸と同期しており，較正チャート上にfm_1と同じ掃引幅でINDORスペクトルが記録できる。

* 日立製作所 那珂工場 応用技術部

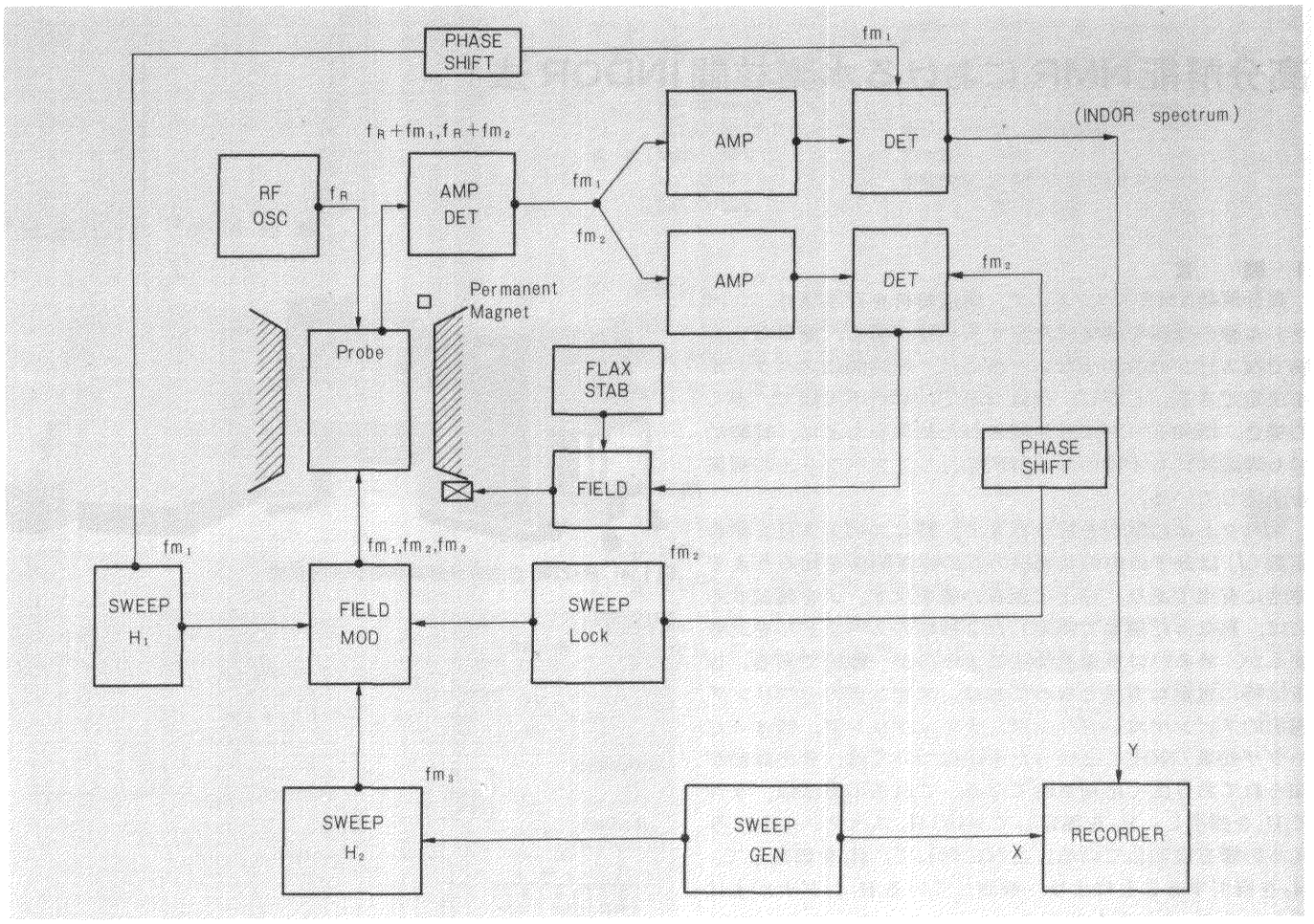


図2 R-22装置の Internal Lock on での水素核間 INDOR 測定システム

3. INDOR の原理的背景

すでにスピンティックリングについて実験を行った Freeman, Anderson[1]らによって原理的な説明はされているが，INDOR 法の最初の応用は1962年に Beaker[2]らによって行われた。これは Heteronuclear INDOR であったが1963年 Kaiser[3]によって最初の水素核間の Homonuclear INDOR が報告され，m-ジニトロベンゼンの NOE の研究に応用されている。Kaiser によれば，この実験は次の規則からなっていることがわかった。すなわち，

(1) 照射された遷移は，照射された核と共通のエネルギー準位をもつ遷移にのみ影響を与える。

(2) 非縮退の共鳴線を照射すると，もし遷移が "Parallel"（あるいは Regressive）の関係にあれば観測核の強度は減少し，" Series"（あるいは Progressive）であれば増加する。

ここで Parallel (Regressive) の関係とは，2つの遷移が同じエネルギー準位から起こる場合〔図3(a)〕，Series (Progressive) の関係とは，2つの遷移が各々別のエネルギー準位から起き，しかも1つのエネルギー準位のみを共通にもつ場合をいう〔図3(b)〕。

INDOR スペクトルが上下に現われるのは，シグナルの増減であり，この現象は一般的な核オーバハウザー効果と

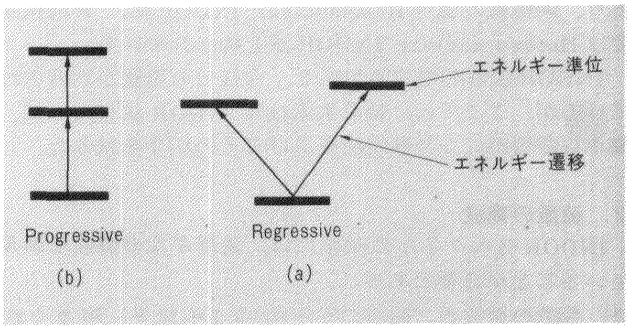


図3 エネルギー遷移のタイプ

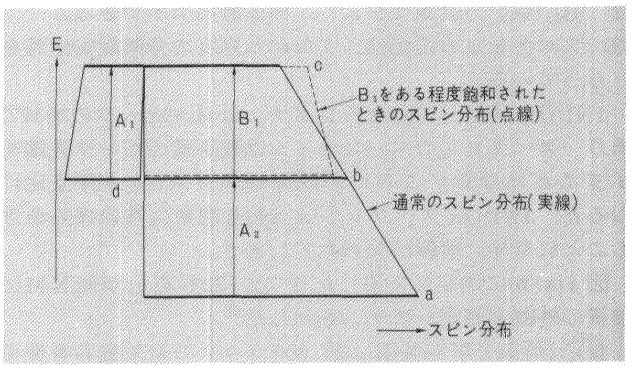


図4

して説明できるが，定性的に補足説明を加えると，例えば**図4**のa, b, c, dのエネルギー準位間を遷移するとき，もしB_1の遷移にH_2を照射すると，B_1はある程度飽和されて，b, cは図中の点線で示すようなスピン分布となり，b準位におけるスピン分布数は減少し，C準位における分布数は増加する。その結果a→bの遷移の確率は増加し，A_2は強度が大きくなり，上向きのシグナルを与える。一方，Regressiveな関係にあるA_1のシグナルについては，d→cの遷移の確率は減少するから，強度は減少し，下向きのシグナルを示すことになる。

4. 測定例

有機化合物に応用する場合

(1) J値の相対符号の決定

(2) 他のシグナルに隠された水素のシグナルの位置の検出

に特に有効で，その応用例について解説[4)5)]にも述べられている。

具体的な例について，ABC系のスペクトルを示す2, 3-ジブロムプロピオン酸について，**図5**にINDORスペクトルを示した。

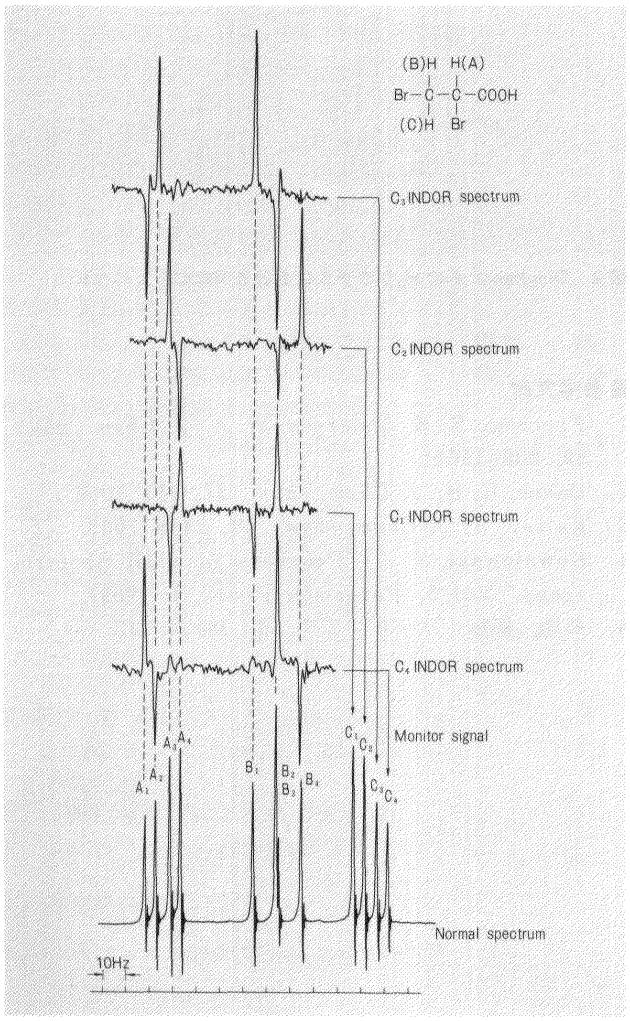


図5 2・3-ジブロムプロピオン酸のINDORスペクトル，90MHz 重ベンゼン溶液

この化合物は12本のNMRシグナルを示し，各々シフト差が比較的大きいことから，一次的な解析で帰属を行うことができるが，どの様な遷移に対応するか，あるいはJの符号については知見を得られない。

表1

	J_{AB}	J_{BC}	J_{CA}	Regressiveな関係（下向きのシグナル）	Progressiveな関係（上向きのシグナル）
(a)	+ (−)	+ (−)	+ (−)	A_4, B_4	A_3, B_3
(b)	− (+)	+ (−)	+ (−)	A_2, B_2	A_1, B_1
(c)	+ (−)	− (+)	+ (−)	A_2, B_4	A_1, B_3
(d)	+ (−)	+ (−)	− (+)	A_4, B_2	A_3, B_1

しかし，C4をモニタしたINDORスペクトルは，Jの符号によって，**表1**の(a)〜(d)のように変化する。実際のスペクトルは(c)に相当するから，スピン-スピン結合の相対符号はJ_{AB}, $J_{CA}>0$, $J_{BC}<0$としたときにのみ説明ができる。C_1〜C_3をモニタしたときはJ_{AB}, $J_{CA}>0$, $J_{BC}<0$とすると，**表2**のようになり，実測のスペクトルと一致する。**図6**にエネルギー遷移とシグナルの帰属を示した。

表2

	下向きのシグナル	上向きのシグナル
C_1	A_3, B_1	A_4, B_2
C_2	A_4, B_3	A_3, B_4
C_3	A_1, B_2	A_2, B_1

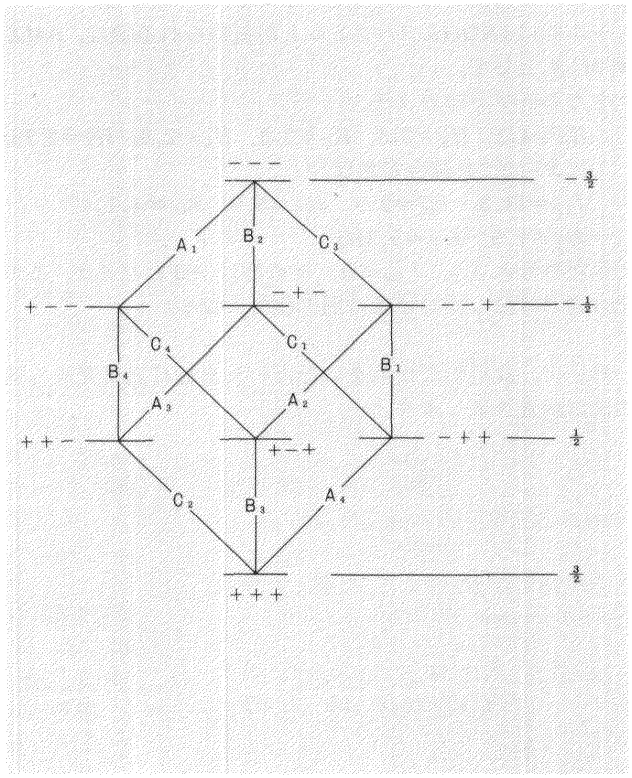


図6 2・3-ジブロムプロピオン酸のシグナルと，エネルギー遷移（J_{AB}, $J_{CA}>0$, $J_{BC}<0$）

次に，エポキシ系樹脂などに使用される4, 4-Isopropylidenediphenol (Bisphenol A) のグリシジルエーテルについて，構造の同定に使用した例を述べる。この化合物は図7に示すNMRスペクトルを示す。

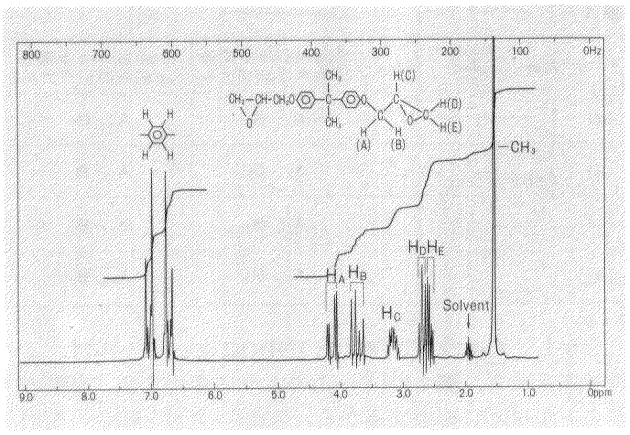


図7 Bisphenol Aのグリシジルエーテルの^{1}HNMRスペクトル
90MHz重アセトン溶液、内部標準TMS (Int. Lock on)
Sweep Width: 800Hz, Sweep Time: 400s, Time Const 0.05s, Mod. Level: 5×1, Sensitivity: 2.5×1

ここで3.3ppm (Hc) のシグナルは非常に複雑なスペクトルを与えているが，HAシグナルをモニタしたINDORスペクトルによって単純なパターンを示す (図8)。

J_{CE}が，ここにあげたH$_C$のINDORスペクトル上に現われておらず，図8に示したように単純にD. Eを除いたスペクトル上から解析は行えないことを示しており興味深い。

この例では，複雑なシグナル中から，隠されたシグナルをみつける方法としてのINDORの例にとどめる。

一次的にINDORスペクトル上から得られる値は，AMX, $A'M'X'$として，

ケミカルシフトはおよそ

$H_A=4.2$, $H_B=3.8$, $H_C=3.3$, $H_D=2.8$, $H_E=2.7$ppm

スピン-スピン結合定数は

$J_{AB}=11.3$, $J_{AC}=2.9$, $J_{BC}=5.9$, $J_{DC}=4.1$,

$J_{EC}=2.9$, $J_{DE}=5.2$Hz

相対符号はJ_{AB}, $J_{DE}<0$，その他は>0となるが，この化合物の詳細な検討結果は別の機会に譲る。

終りに，試料のご提供をいただいた当社日立研究所の植田氏に謝意を表します。

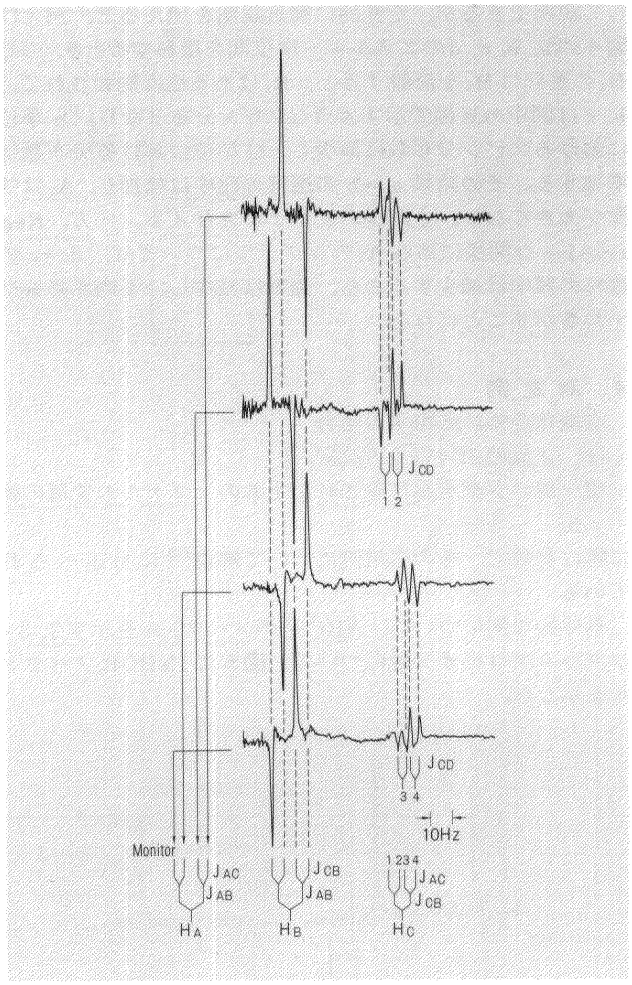


図8 Disphenol AのH$_A$シグナルにおけるINDORスペクトル

■参考文献

1) Freeman. R, & Anderson. W. A.: *J. Chem., phys.*, **39**, 806 (1963)
2) Baker. E. B,: *J. Chem, phys.*, **37**, 911 (1962)
3) Kaiser. R,: *J. Chem, phys.*, **39**, 2435 (1963)
4) Kowalewski. V. J,; "Progress in NMR Spectroscopy." Vol. 5, Pergamon Press, 1 (1969)
5) 菊地，新宮：ファルマシア，9，389 (1973)

新製品紹介

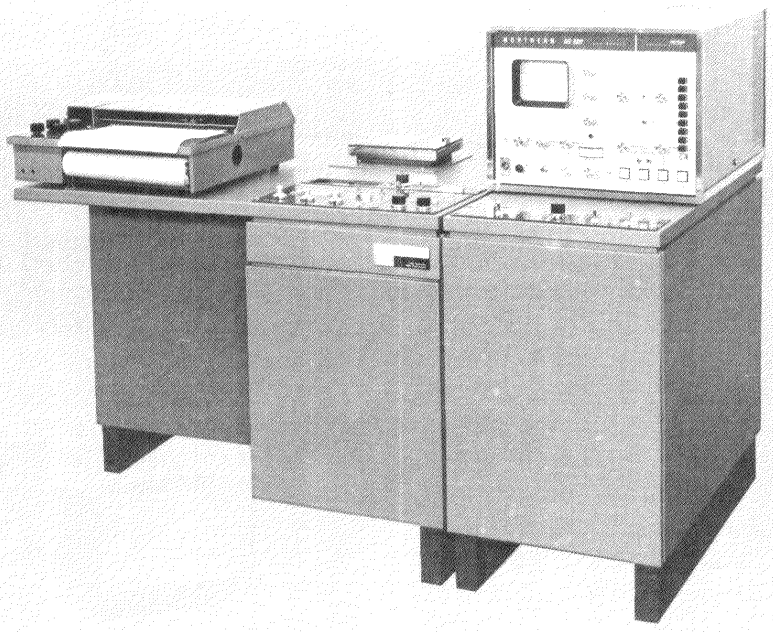
^{13}Cスペクトルをプロトンの手軽さで測定できるパルス／フーリェ変換法による専用NMR装置

R-26形 日立高分解能核磁気共鳴装置

このたび，日立では，新たにR-26形日立高分解能核磁気共鳴装置を開発いたしました。

従来，核磁気共鳴法による化学分析は主にプロトンスペクトルを介して行われてきました。^{13}Cスペクトルを測定すれば分子構造に関するより直接的な情報が得られることは以前から知られていましたが，その強度比はプロトンの1/10,000程度であり，高価な大形NMR装置を用いても信号平均化法によるS/N改善を行うのに長時間を要しました。ところが高周波パルス照射による核誘導信号を繰り返し平均化後フーリェ変換する手法により，天然存在比のままで^{13}Cのスペクトルを短時間に観測することが可能になりました。R-26形はこのフーリェ変換方式を採用した^{13}C専用の全く新しいNMR装置です。高性能の永久磁石と重水素核信号によるインターナルロックとフーリェ変換法により，今まで困難とされた^{13}Cスペクトルを安定にしかも従来の測定法に比べ短時間で良質なスペクトルを得ることができます。R-26形のフーリェ変換は独特の回路により行われ，その操作はきわめて簡単です。

R-26形は有機・高分子・合成・薬品・発酵・生化学・天然物・石油などのすべての化学分野に広く利用できます。



■特　長

1．経済価格の^{13}Cパルス／フーリェ専用装置
2．操作が簡単，保守容易，スペクトル再現性がきわめて良好
3．高性能な永久磁石方式
4．スペクトルの読取り容易な較正チャート使用
5．運搬・移動が容易な小形設計

■仕　様

核種	^{13}C（他核種もご相談に応じます。）
周波数	10.0MHz
磁場	永久磁石，9,342ガウス
感度	S/N＞40（ベンゼン，単一パルスにより，プロトンデカップル時）
分解能	2Hz
横軸安定性	フルスケールの±0.5%
ロックオン	重水素核内部標準
スペクトル幅	200ppmおよび50ppm（100，150ppmも可能）ごとの部分拡大
スペクトル書出し時間	300秒標準
平均化回数	プリセット可能な回数：1，2，16，64，128，256，512，1K，4K，16K，65K，および手動
試料管	外径10mm
プロトンデカップリング	CWおよびNOISEモード
パルスモード	単一パルス系列
パルス幅	20°～90°連続可変
パルス間隔	1，2，4，8，16，32，64秒
緩和時間測定	Progressive saturation法*によりT_1測定が可能
所要電源	単相AC100，115，200，220，240V±10%，50または60Hz，最大300VA
室温	16～30℃，変動＜3℃/hr，＜10℃/24hr
冷却水	不要
磁場妨害	通常の実験室内の磁場で安定
大きさ・重さ	1,360(W)×780(D)×810(H)mm，約300kg

*R. Freeman, H. D. Hill, J. Chem. Phys., 54, 3367 (1971)

波長可変——200～640nm
スケール拡大——最少0.02AUFS～最大2.56AUFS

液体クロマトグラフ用 日立波長可変流動光度計

このたび，日立では，新たに液体クロマトグラフ用の波長可変流動光度計を開発いたしました。

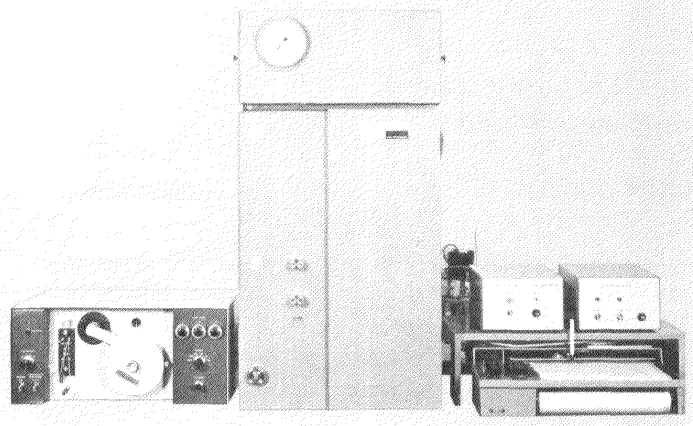
高速液体クロマトグラフ用検出器として現在用いられているものは，殆んどが波長254nmの吸光度測定です。しかしながら測定物質の中には，254nmに吸収のない物質も少くありません。

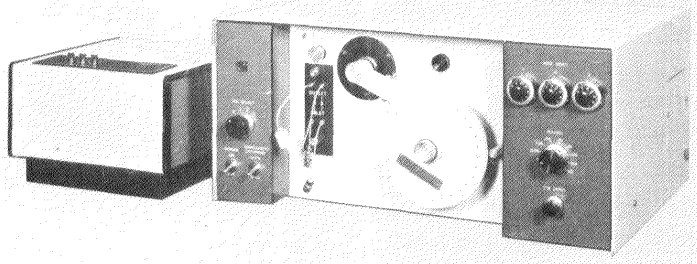
このような場合には，測定波長を選択できるような紫外—可視分光光度計を用いることにより，応用範囲を著しく拡大することができます。

本光度計の出力は，測光値が濃度に比例した吸光度リニヤーになっていますので，ピークの読み取りや，スケール拡大が容易にできます。

スケール拡大は，最小0.02AUFSから2.56AUFSまで8段に切替えて，感度良く測定することができます。

（注） AUFS: Absorbance unit full scale





■仕　様

光学系	ダブルビームグレーティング分光光度計
波長範囲	200～640nm
受光器	広域光電子増倍管（R446）
光源	紫外域…重水素放電管 可視域…タングステンランプ
波長純度	7nm
波長精度	±2nm
波長再現性	±0.5nm
測光値	透過率および吸光度（リニヤー）
スケール拡大	0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32, 0.64, 1.28および2.56 (Non-linear)の8段切替
フローセル	光路長…10mm 材質…石英（透光面），テフロン（パッキン），SUS-32（ボデー）
出力電圧	10mV

〈編集後記〉

■本ニュースは，経験あるユーザー各位，並びにメーカーの技術者による，理化学機器に関する，論評，報文，解説等の内容を盛込んだ隔月刊の研究誌です。私共は，これらの情報を当社のユーザー各位にご提供することが重要と考えており，今後共，益々内容を充実して行きたいと考えております。創刊17年目に際し，現在まで本ニュースに原稿をご執筆頂きましたユーザー各位に厚くお礼を申上げますと共に，今後共宜敷くお願致します。

■本ニュースへの，未発表または既発表の報文のご投稿を歓迎致します。その際は，日立製作所　那珂工場　応用技術部または日製産業(株)　精機企画室宛ご連絡下さい。

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
FEBRUARY, 1974, Vol.17 No.1
発行　昭和49年2月1日
（年6回　毎偶数月発行）
発行人　比良清一
編集人　野田　保　岩井孝之
発行所　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