THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JUNE 1974
VOL.17 NO.3

目　次

巻　頭　言

U.D.C. 543.544.4.084.83.001.8

ガスクロマトグラフィの発展と機器分析の動向

小島次雄*

1. はじめに

MartinとJamesによってガスクロマトグラフィが実用に供せられたのは1952年のことであるが，私がクロマトグラフィの研究をはじめたのも，ちょうどそのころのことである。ピリジン同族体の分離の研究をしていたころ，Biochemical Journalに発表されたJamesとMartinの論文を読んだときの感動は今でも忘れることができない。それ以来，ガスクロマトグラフィのすばらしさに魅せられて，この分野の研究に従事するようになったのであるが，この間にガスクロマトグラフィは著しい進歩を遂げ，旧来の不完全な有機分析法に代って大幅に採用されるようになり，赤外法と並んで，有機分析法の中で最も広く利用される方法の1つになった。ガスクロマトグラフィの今日の隆盛は，Martin教授の優れた着想がその発端になったのであるが，多くの研究者によってなされた装置の改良と実験法の進歩によってもたらされたものであることはもちろんである。そこで過去より現在までガスクロマトグラフィの発展の経過をたどってみるとともに，将来の発展の方向について若干の展望を試みたいと思う。というのは，それは一面において他の分析機器の動向とも関連があると思われるからである。

化学分析法は，物理測定と異なり，試料採取－前処理－分離－反応－検出測定というようなユニット操作の組合せから成立つ1つのプロセスと考えることができるが，ガスクロマトグラフという分析機器は，分離，検出，測定，結果の記録（試料採取，前処理，反応が含まれることもある）というような基本的なユニット操作を人手をわずらわすことなく，1つの装置の中で順を追って行える自動分析プロセスそのものであるということができる。ガスクロマトグラフの特長として，このような点を指摘することができるだろう。ここではガスクロマトグラフ分析プロセスに組込まれているユニット機器の中で，特に検出用機器について発展の経過をたどってみることにする。

2. 検出器の進歩

Martinの最初の報告で使われた装置は，脂肪酸，アミンを分離の対象とし，

* 京都大学 工学部 教授，工博

分離カラムから流出する各成分を吸収液に吸収させ，酸またはアルカリの標準液で滴定することによって検出し，定量しようとするものであった。したがって，分析の対象となり得るものは滴定が可能な物質に限られていた。しかし，その後熱伝導度形検出器が採用され，あらゆる成分を同じような感度で検出することができるようになってからガスクロマトグラフィの適用範囲が広まり，急速に普及したわけである。特に，同様に広範囲の有機化合物の検出に適用でき，しかも感度の高い水素炎イオン化形検出器が出現してから高性能の分離カラムが作れるようになり，また極微量成分の検出や難揮発性の分子量の大きい化合物の分析が可能になるなど画期的な発展を遂げたのである。

しかし，ほとんどすべての化合物に応答する選択性のない検出器は，適用範囲が広く，混合物中に含まれる成分の数を調べたり，各成分の量を測るには極めて便利であるが，その反面，複雑な組成を有する試料中の特定の微量成分のみを分析対象にするときには，分析成分以外の他の成分のピークの妨害によって分析が困難になったり，ときには不可能になることがある。さらに定性分析の立場から考えると，このような検出器を使って行われるガスクロマトグラフィでは，定性分析情報としては保持値だけしか得られない。

保持値には分子の大きさとか官能基の種類などに関する情報も含まれているが，一次元的な情報であるので確実性に欠け，また，保持指数が構造決定に利用できるといっても，元素組成とか官能基について予備的な情報をもっている場合だけそのようなことが可能になるのであって，何らの予備情報もない場合には，保持指数といえども有効には使えない。もちろん，ガスクロマトグラフで分離した成分を分取して元素分析とかＩＲスペクトルの測定を行えばよいわけだが，もしガスクロマトグラフの検出器から直接にそのような情報が得られるならば理想的である。

3．分析システム

このような考え方から，より良質の定性分析情報を与えてくれる検出機器をガスクロマトグラフに結合した，定量分析情報と定性分析情報をともに与えてくれる分析システムの出現が強く望まれるようになった。分析システムと呼んだのは，このような方法では，単に試料が自動的に送られるというだけではなく，分離および検出のユニット操作から得られる多くの情報が総合的に解析されて分析結果が出されるからである。

このようなシステムとして，第１に特定の元素を含む成分とか特定の官能基を有する成分のみに応答するガスクロマトグラフ用に設計された新しい着想に基づく定性的検出器を備えたガスクロマトグラフをあげることができる。このような検出器から得られる元素組成，官能基などに関する情報および分離過程から得られる保持値の有する情報を総合的に解析すれば，未知成分の定性確認の問題は多くの場合解決するはずである。しかし複雑な構造をもつ成分を対象にする場合には，もっと高度の定性分析情報を必要とするだろう。そこで第２の方法としてガスクロマトグラフと他の分析機器を直接に結合し，ガスクロマトグラフで分離された成分を直接に併用機器に導入し，オンストリームにスペクトル測定をしようとする直接結合システム，例えばGC−MS法，GC−IR法などが登場したわけである。

最近の高性能の分離カラムは，ごく微量の試料を注入し，鋭いピーク形のクロマトグラムが得られるように設計されているから，ガスクロマトグラフ分析システムに組込まれるユニット機器には，(1)分析感度が高く，微量の試料量でも豊富な定性分析情報を与えること，(2)応答速度が速く，分析結果が導入される試料の濃度の時間的変化の影響を受けないこと，(3)キャリヤーガスが分析の妨害にならないこと，などの特性を有していることが要求される。しかし，現状では必ずしもそのような特性を完全に備えた機器が用意されているわけではない。例えば，GC−IR法は，(1)，(2)の点で不十分であり，GC−MS法は(3)を満足しないのでキャリヤーガス分離器を必要とするが，試料の分解，吸着とか滞留時間の影響による分離度の低下あるいは収率の点などに問題がある。第１の方法としてあげた定性的検出器はもともとガスクロマトグラフ分析システムの構成要素として設計されているので，感度および(2)，(3)の点では問題はないが，現状では豊富な定性分析情報を与えるとはいいがたい。

4．今後の課題—完全な分析システムの実現

従来の分析機器はそれぞれの分野の専門家によって個別的に研究され，発展してきたため，個々の分析機器としては十分な性能を有するように設計されていても，分析システムの中の構成要素としては必ずしも満足すべき性能を具備しているとはいえない。そのため，単に既存の機器を結合しただけでは，個々の機器に最高の性能を発揮させることはむずかしく，満足すべき分析システムができないわけである。しかし，分析対象成分の分子構造が複雑，多様化して行くにしたがって分析情報の質と量の向上が一層強く望まれ，しかも短時間に多くの情報を解析して分析結果を出すことが要求されるようになってきたので，今後は電子計算機を含む複数の機器の組合せから成る分析システムの必要性はますます強くなるであろう。

以上はガスクロマトグラフ分析システムを例にとって述べてきたが，液体クロマトグラフにおいても同様な分析システムが望まれることは当然である。特に後者の場合には解決すべき多くの問題点がある。したがって，単に既存の分析機器の組合せではなく，分析システムの中の構成要素として最適の動特性を有するユニット機器の開発およびそれらを組合せることによって，限られた試料量で，要求される分析情報を正確迅速に供給できる完全な分析システムの開発が，機器分析における重要な課題の１つになるであろう。

私は，新しい信号源の開発とその機器化というオーソドックスな方向とともに，システム機器の開発といった方向にも，今後の機器分析は大きな進展をするものと考えている。

展　望

U.D.C. 543.51 :: 537.534.8

イオンマイクロアナライザの動向

鹿 又 一 郎*

1．はじめに

最近，固体分析の分野においてイオンマイクロプローブアナライザ（以下「IMA」という）が注目を集めている。その理由は，材料の進歩や各種機能素子の開発により分析に対してより高度の要求が出されており，IMAがこれらの要求により多く適合するためと考えられる。IMAは1～20 keVに加速したイオンを集束して固体表面に照射し，スパッタ作用によって放出される種々の粒子（原子・分子，二次電子，二次イオン，光子など）のうち，正負の二次イオンを質量分析することにより固体分析を行う装置である。この原理から，IMAは，(1)固体表面およびバルクの極微量分析ができる，(2)微小部の分析ができる，(3)他の補助手段を用いることなしに深さ方向の組成分布の測定（三次元分析）ができる，などといった特長を有している。

スパッタされた二次イオンを固体分析に用いる試みは約20年以前より行われて来たが，今日の専用装置の形態をなしたのは数年前からである。IMAはスパッタリングというそれ自体複雑な現象を用いており，かつ開発後日が浅いために，ハード，ソフト両面にわたり未解決の部分も多い。ここではIMAの現状とこれらの将来の展望について述べたい。

2．装置の概要

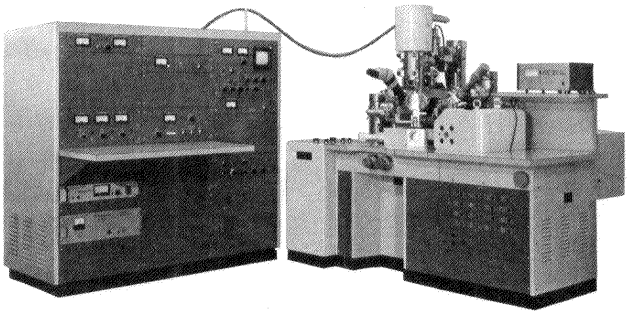
現在使われている装置は研究室的なものも含めて，ほぼ次の3つに分類される。

(1) Secondary Ion Mass Spectrometer（SIMS）と呼ばれるもので，イオン像の観察は行わず，太い（>300 $\mu m\phi$）一次イオンビーム照射によって分析を行うもの〔BALZERS製品（スイス），Benninghoven（Köln大学ドイツ）の装置など〕。

これらは主として表面物性，吸着層の研究，スパッタリングの基礎研究などに用いられている。

(2) Ion MicroprobeまたはProbe Imaging type（走査形）と呼ばれるもので，最小1～2 $\mu m\phi$に集束した一次ビームを用いて微小部の分析を行う一方，一次ビームを走査し，これと同期してCRT上に二次イオン像（全イオン像，分離イオン像，二次電子像など）を描かせ，表面の元素分布を表示するもの〔日立製品，ARL製品（アメリカ），AEI製品（イギリス）など〕。

(3) Direct Imaging type（投影形）と呼ばれるもので，一様密度で比較的太い（10～300 $\mu m\phi$）一次ビームを試料面上に照射し，面上の各部より同時に放出する二次イオンのうちから特定質量のイオンを質量分析部で選んでイメージ変換器上に結合させ，二次電子に変換して蛍光板上に元素分布像として再現させる方式のもの〔CAMECA（フランス）〕。



IMA-2形　日立イオンマイクロアナライザ

IMAの構成要素は，イオン銃，一次イオン分離器，一次イオン集束系，試料室，二次イオン質量分析器，検出器，像表示装置などである。

イオン銃には普通輝度が高く，エネルギー幅が比較的狭く，動作の安定なDuoplasmatronが用いられている。一次イオンの分離には，セクタ形磁場（ARL，AEI，Benninghoven）を用いたものやWien Filter形分離器（日立）を用いたものがある。試料室は真空度がよく，かつ真空の質もよい必要があり，市販の装置では10^{-7}～10^{-8} Torr程度であるが，吸着や表面物性の研究には10^{-10}～10^{-11} Torrの超高真空を用いたものもある〔Benninghovenの装置，Rüdenauerの装置（オーストリア）〕。二次イオン分析部には普通電場・磁場を組合せた二重収束質量分析計が用いられる。これは，スパッタされて生じた二次イオンのエネルギー幅が大きいためである。四重極マスフィルタを用いたものもあるが，分解能は十分でない。イオン検出器としては，動作レンジが広く，低雑音で，増幅度がイオンの種類に関係しないものが望ましい。

3．分析法の現状と将来

IMAによる分析法とそれらの当面している点について述べよう。

IMAはその動作原理からわかるように，固体表面（吸着物も含む）の元素分析および深さ方向分析（三次元の元素分布測定），微小部の分析（点・線分析），表面像の観察（元素分布像およびトポグラフィ），同位元素の測定などに用いられる。これらは要するに，一次イオンの衝突によって起る固体原子のスパッタエッチング効果とそれら原子（分子）のイオン化効果との2つの機能の組合せによっている。この機能を分析に応用する場合，分析として具合の悪い性質

* 日立製作所 中央研究所 主管研究員，理博

やまだ解明されていない部分がある。紙数の制限もあるので，ここではIMAの主要な用途である表面および深さ方向分析法と定量性の現状と将来について簡単に述べることにする。

(1.1) 表面元素分析および深さ方向分析の現状

数keVのイオンで固体表面を衝撃すると，固体構成原子は表面から数原子層ずつ剥離し，その一部は原子状およびそれらの化合物の正負イオンとなる。スパッタ速度は実用的には5～50Å/sで用いられるが，表面吸着層の研究などでは一次ビームの密度とエネルギーを下げて10^{-3}単分子層/sという速度の測定も行われている(Benninghoven)。また，表面吸着イオンとバルクから生じるイオンとの分離には，イオン生成時のエネルギー分布が両者間に差異があることを利用したり(日立)，質量分解能 $\frac{M}{\Delta M}$ ～ 5,000程度の質量分析計を用いて有機物イオンとバルクイオンとを分離する(AEI)方法がとられている。

表面分析を継続させれば深さ方向の元素の分布を求めることができる。この場合まず必要な条件は，実効的に一様密度の一次イオンビームを用いることである。現在これを実現するには，(1)一次ビームレンズ系を調節して均一密度のビームを作る，(2)細い一次ビームを試料表面上で走査して時間平均として一様密度にする，(3)時間の大部分は太いビームを用いて試料を椀形に堀り進み，途中時々短時間ビームを椀の中央部に集束して，そのときの二次イオンを測る，(4)時間の大部分を試料表面の一様走査によって堀り進み，時々短時間ビームを試料上の分析したい1点に停止して測定する，などの方法が用いられている。

(1.2) 表面元素分析および深さ方向分析の将来

(a)二次イオン生成率の変化

二次イオンの生成率は一次イオンの種類，そのエネルギー，試料のイオン化ポテンシャル，表面の結晶方向，化学結合の状態，試料面の傾きなどによって変化する。特に表面の化学的性質に大きく支配される。また，合金や化合物よりの二次イオンの生成率は相手元素によって影響される。異なる元素の原子二次イオンの生成率間の差異は4～5桁にも及んでいる。これらは分析を実施する場合，例えば，一次イオン照射初期の二次イオン電流の元素分布量に比例しない急速な変化，マトリックスの差異による見掛けの強度変化，特に境界層（例えば，SiO_2－Si）での二次イオンの大きな変化，表面の凹凸による二次イオン量の変化として現れ，分析上好ましくないのみか分析を不可能にするおそれすらある。そこで，二次イオン生成率の差を縮め，かつ安定化を図るため，一次イオンに酸素イオンを用いる，試料雰囲気に酸素を用いる（10^{-5}Torr程度），などの方法が用いられている。これらの方法によって金属イオン生成率が格段に増加し，かつ元素間の差異が縮少されるなどの効果が生まれたが，まだ十分解決したとはいいがたい。

(b) 材料・結晶方向によるスパッタ速度の差異

イオン衝撃によるスパッタ速度は，材料の相違によってはもちろん，同じ材料でもその結晶性，結晶方向によっても異なる。そのため深さ方向のエッチング速度に差を生じ，深さ方向分析に支障を来たすおそれがある。試料が単結晶や非晶質の場合はよいが，多結晶面の場合にはエッチングの進むにつれて凹凸が強調されることがある。また，多層蒸着膜のようなときには各層でエッチング速度が異なるため，一次イオンの照射時間によるエッチング深さの推定を困難にする。これらの本質的解決は将来に委ねるにしても，エッチングしながら深さの精密測定が可能な計測手段の早急な開発が望まれる。

(c) Implantation と Knock on 効果

Implantationとは一次イオンが分析試料中に進入することであり，Knock onとはイオン衝突によって固体表面にあった原子が固体内部にたたき込まれる現象である。両者とも理論上はほぼ同程度の深さのはずであり，現用のエネルギーでは数10～100Åになるとする計算も行われている。特にchannelingを起し易い方向ではさらに大きくなると予想される。計算から求めた進入深さは使用するポテンシャルのモデルによって大きく変わるし，今までのところ実測上で両者の影響は現れていない。しかし，測定の感度・精度の向上とともに問題となってくる可能性は強い。また，いったんスパッタされた原子が再び試料面に付着する問題も検討が必要になろう。

(2.1) 定量分析の現状

IMAによる定量分析法としては，現在，検量線法と熱力学的計算法の2つの方法が用いられている。

検量線法は，装置の条件を定めておき，あらかじめ，成分濃度既知の多数の標準試料により生成二次イオン強度と成分濃度との関係（検量線）を求めておき，未知試料よりの二次イオン強度を測定して検量線を使って濃度を求める方法である。検量線法による精度は比較的良好で，筆者らの実験でも，鉄合金中のTi，Ni，V，Moなど約10種類の元素について20種近い標準試料を使って検量線を求めたところ，原子濃度比で10^{-1}～10^{-5}の広い範囲にわたって測定点が直線関係にあり，点のバラツキもわずかであった。亜鉛合金，アルミニウム合金中の成分元素および銅中の酸素についても良好な結果が得られた。なお，一般にIMAの検量線法による定量分析では，標準試料として被検体の組成に近い組成のものを使用する必要があるといわれているが，その程度は明確でない。

熱力学的計算法では，一次イオン衝撃によって固体表面に局所的に熱平衡プラズマが生成することを仮定している。これを仮定すれば，プラズマ中の各種中性原子・分子，イオンおよび電子の密度間の関係を示すSahaの式が使用でき，また，測定イオン量とプラズマ中のイオン密度との比例関係を仮定すれば，中性原子の密度すなわち固体中の元素組成比を求めることができるという論法である。この場合，2つの未知数，プラズマ温度Tおよび電子密度Neを求める必要があり，普通被験試料中の2つの元素濃度が内部標準として用いられ，既知である必要がある。この方法は開発者Andersen（ARL）によって，各種の試料について試みられ有効性が認められつつある。

(2.2) 定量分析の将来

(a) IMAの標準試料について

今日IMAの分析対象となっているものは，金属の表面組成，半導体表面組成，薄膜組成など標準試料の入手が

不可能に近いものが多い。この問題の解決は，結局本質的には，前出の二次イオンの生成率に影響を及ぼす諸因子の定量的解明ということになるが，これは，スパークマスにおいてはイオンの生成率が元素によらないとして処理することがある程度可能であるという事実と対比される。スパークマスにおいてはイオン発生部の温度がIMAのそれよりもかなり高いためと考えられるが，IMAの二次イオン生成温度をより高くする方法の開発もアプローチの1つであろう。

(b) 熱力学的計算法における T，N_e の決め方

二次イオン発生部に熱平衡プラズマが生じているとする仮定の真実性を確かめる適切な方法はいまのところちょっとなさそうである。ただ，イオン発生点からの発光を利用して T を決める可能性の検討も試みられようとしており，計算で求めた T と比較できるようになれば，熱平衡の仮定の正否が確められるものとして期待できる。また，熱力学的計算法の実用上の問題点としては，かなり大形の電子計算機を必要とすることである。

4．おわりに

以上，主として深さ方向分析，定量分析について記してきたが，IMAの動向としては，装置自体の高性能化がある。すなわち，IMAの現在の最高性能は一次ビーム分解能～1 μmϕ，深さ方向分解能50～100Å，質量感度10^{-15}～10^{-18}grといわれているが，これらの水準をさらに向上させる努力が払われている。また，イオンと固体表面との相互作用についてもたゆまぬ基礎研究が続けられている。さらに，実用上では，適切なデーター処理法の確立が必要であろう。IMAは一応装置の形態ができあがり，基礎的性質が少しずつわかってきた段階であり，今後ソフト面で多くの経験の積重ねを必要とする時期に入ったと考える。

次号予告

AUGUST 1974 Vol. 17 No. 4

巻頭言

自動分析機器の功罪……
東京工業大学　名誉教授　神原　周

報　文

Freeze Etchingの問題点――Etching時間による像への影響――……北海道大学　医学部　塩野　裕　小川良彦　教授　飯田広夫

生物試料へのイオンエッチングの応用……日立製作所　那珂工場　山田満彦　永谷　隆　新潟大学　医学部　教授　藤田恒夫　服部　晃

走査電子顕微鏡による，硫化水素ガス吸着除去のための吸着剤の観察……徳島文理大学　薬学部　棚田成紀　坊木佳人　日立製作所　那珂工場　和田正夫

迅速濃度測定装置の臨床検査への応用……水戸赤十字病院　大川義栄　日立製作所　那珂工場　横瀬泰三　小森律夫

日立ゲル3010の分離特性に関する一考察……三共㈱　生産技術研究所　主任研究員　妹尾節哉　高萩英邦

634形日立液体クロマトグラフによる家庭用品の分析……日立製作所　那珂工場　藤原喜延　岩渕　等　浜野吉政

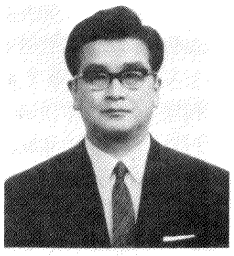
新製品紹介……

報　文

U.D.C. 539.232:〔539.27＋543.51::537.534.8〕
669.15'26'24:621.9.04

18-8ステンレス鋼表面の湿酸化被膜構造に及ぼす素地前処理の影響

中山忠行*



1．はじめに

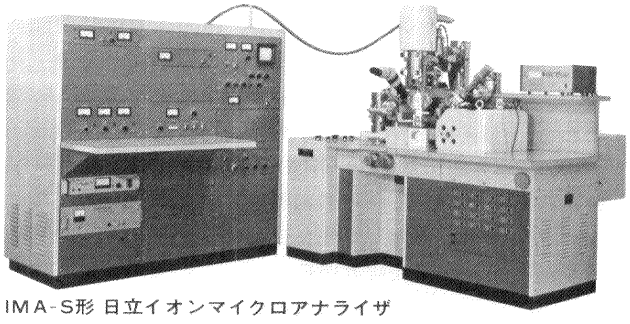
18-8ステンレス鋼表面に生成する湿酸化膜は，機械研摩あるいは化学研摩など酸化前の試料表面に対する各種研摩の差異により，その構造ならびに組成を異にすることが知られている[1]。しかし，その原因が本鋼の研摩による歪誘起変態層の有無によるか，あるいは研摩による表面層の組成変化によるかは未だ明らかではない。ここでは18-8ステンレス鋼表面に高温水中で生成する酸化被膜の構造ならびに組成と，酸化前の研摩面との関係について，電子回折　特性X線スペクトル分析およびイオンマイクロアナライザによる解明を試みた。

供試試料はSUS 304鋼〔(wt%):0.06C, 0.38Si, 1.66Mn, 0.035P, 0.011S, 9.10Ni, 18.42Cr, 0.30Mo〕で，1,050℃より溶体化処理した厚さ1mmの圧延板である。酸化前処理としてエメリー紙05#による機械研摩と，その後容積比2:1:1のH_2O_2－HF－HCl混合液中に60sec浸漬することによる化学研摩を施した。これら2種の表面研摩を施した試片を脱イオン水とともにオートクレーブ中に密閉し，300℃に1hr保持することにより表面に酸化被膜を生成させた。その後この酸化被膜をブロムメタノール溶液により素地より剥離し，透過電子回折およびHXAによる特性X線分析を試みた。なお，これら酸化膜の構造ならびに組成と研摩面の組成との対応を明らかにするため，各研摩面について深さ方向に対するFe，Cr，MnおよびNiの濃度分布をIMA-S形日立イオンマイクロアナライザにより測定した。この立体分析に際しては一次イオン（Ar^+）ビームのエネルギーとして10keVを，一次イオン電流として0.8μAを，さらにビーム直径として1mmφを用いた。

2．酸化被膜の構造と組成

機械研摩した本鋼試料面上には，300℃，1hrの高温水中酸化の結果，図1に示すように強度の弱いスピネル形酸化物結晶からの回折線を含むが，主としてコランダム形酸化物結晶からの回折線から成る回折像が得られた。他方，化学研摩を施した試片上には図2に示すようにスピネル形酸化物が生成した。しかも，これら両被膜の与える特性X線スペクトルも図3および図4に示すように表面研摩の差違によって異なっていた。すなわち，機械研摩面上の生成被膜がFe，CrおよびMnを含有していたのに反し，化学研摩面上の被膜はFeKα，FeKβならびに強度の弱いCrKα以外に新たにNiKαから成るスペクトルを与え，しかもMnを含んでいなかった。これらの特性X線スペクトル分析の結果から，化学研摩面上に生成したスピネル形酸化物の生成にはNiが関与していることが明らかとなった。

機械研摩面上に生成される湿酸化被膜の組成と化学研摩面上の生成被膜の組成はこのように異なっていたが，この相違は化学研摩に



IMA-S形 日立イオンマイクロアナライザ

よって試料表面の合金組成が変動することによると考えられる。そのため，本鋼の両研摩面に対してイオンマイクロアナライザによるFe，Cr，MnおよびNiの分析を試みた。図5，図6および図7は各研摩面から二次イオンとして放出されるFe，CrおよびMnのイオン量のそれぞれNiのイオン量に対する量的比率を縦軸に，Ar^+ビームの照射時間（試料表面からの深さに対応する）を横軸にしたものである。

それぞれの図からわかるように，表面から深さ方向に対するFe/Ni，Cr/NiおよびMn/Niの値の曲線の形は，化学研摩面と機械研摩面とでは異なっており，化学研摩面の場合には明らかに3つの部分Ⅰ，ⅡおよびⅢに区分される。Ⅲの部分におけるFe，CrおよびMnのNiに対する量的比率は，機械研摩面におけるこれら元素の比率と一致し，深さ方向における変化が認められない。すなわち，この部分は化学研摩の影響を受けていない合金内部に対応している。一方，Ⅱの部分ではFe/Ni，Cr/Ni，およびMn/Niのいずれの値もⅢの部分における値よりも低くなっているが，この傾向はCr/NiおよびMn/Niにおいて特に著しい。したがって，Ⅱの部分は化学研摩に際して特にCrおよびMnが優先的に溶出した部分に対応すると考えられる。さらに，最表面部ⅠにおいてCr/NiおよびMn/Niの値が特に著しく上昇した原因は，おそらく化学研摩に際してCr

* 早稲田大学 理工学部 金属工学科 教授

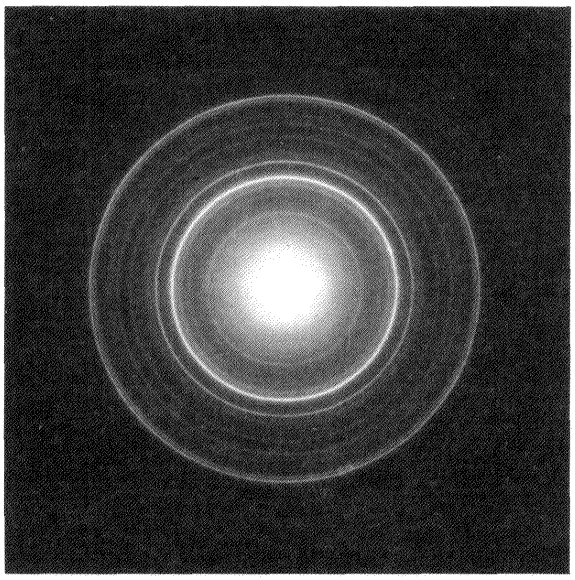


図1　18-8ステンレス鋼の機械研摩面に高温水中で生成した酸化被膜の与えた回折像

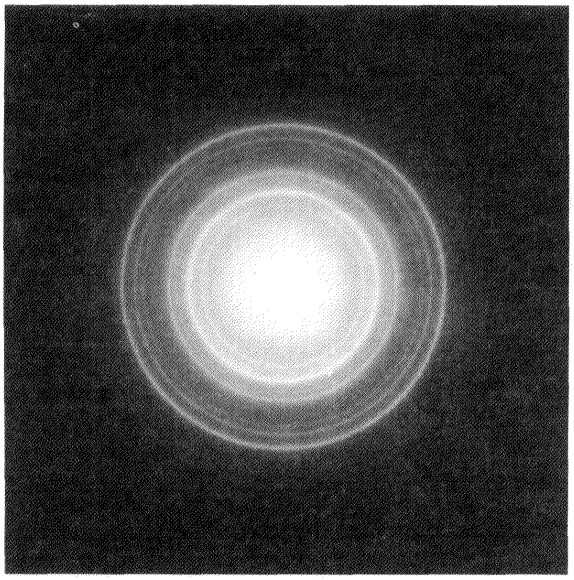


図2　18-8ステンレス鋼の化学研摩面に高温水中で生成した酸化被膜の与えた回折像

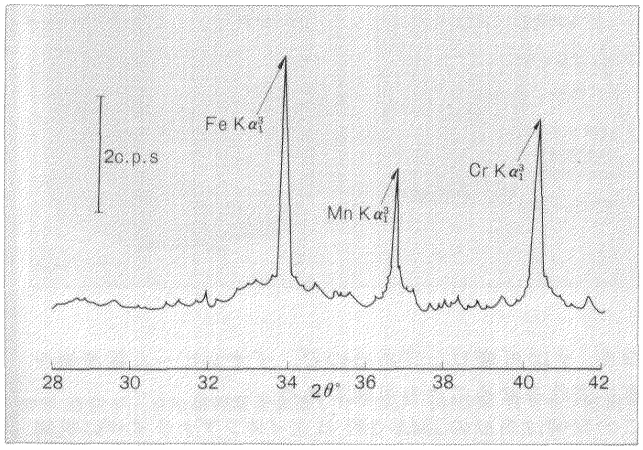


図3　18-8ステンレス鋼の機械研摩面に生成した酸化被膜の与えた特性X線スペクトル

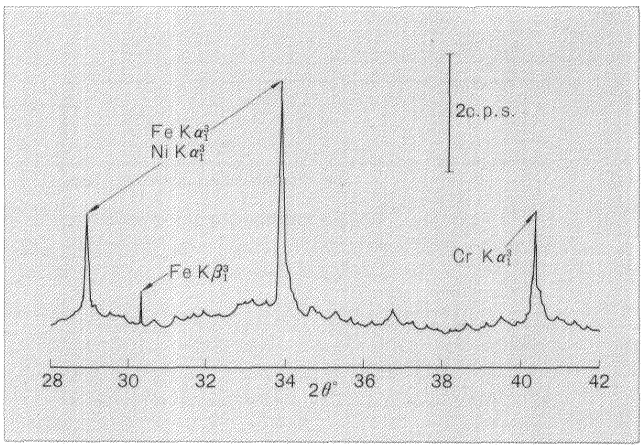


図4　18-8ステンレス鋼の化学研摩面に生成した酸化被膜の与えた特性X線スペクトル

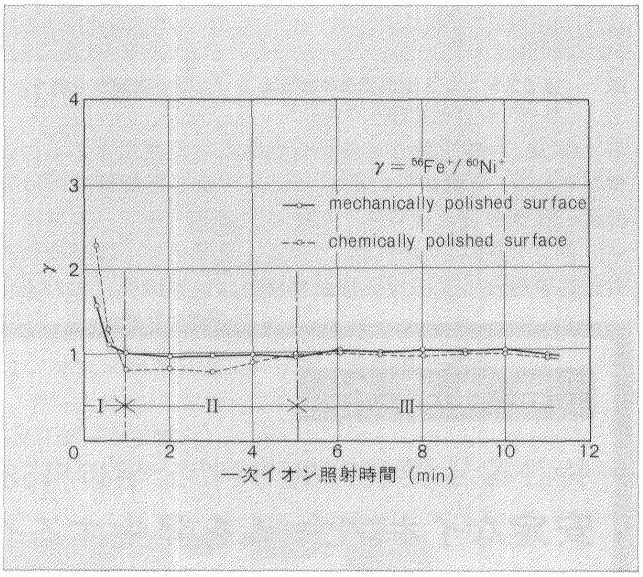


図5　18-8ステンレス鋼の機械研摩面および化学研摩面から得られた $^{56}Fe^{+}/^{60}Ni^{+}$ の深さ方向変化

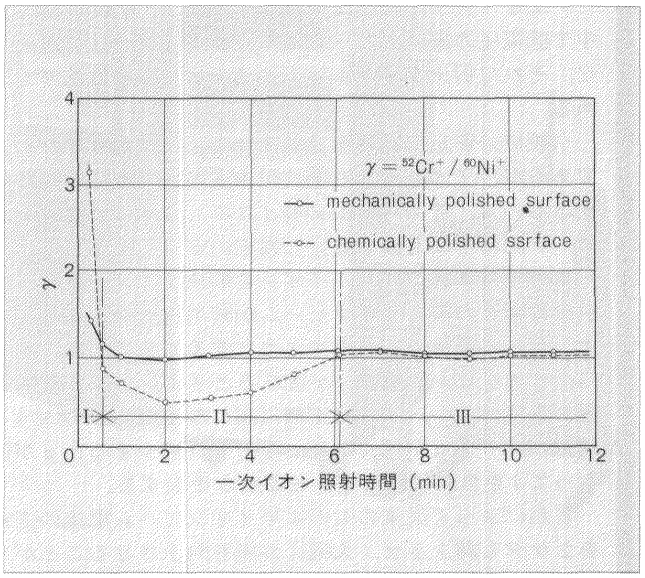


図6　18-8ステンレス鋼の機械研摩面および化学研摩面から得られた $^{52}Cr^{+}/^{60}Ni^{+}$ の深さ方向変化

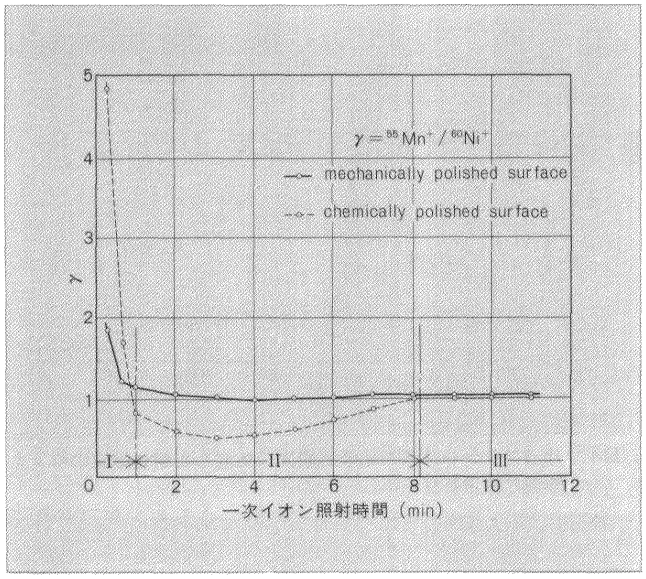


図7　18-8ステンレス鋼の機械研摩面および化学研摩面から得られた $^{55}Mn^{+}/^{60}Ni^{+}$ の深さ方向変化

および Mn の酸化物が表面に形成される結果によるものと推察される。高橋ら[2]は18-8ステンレス鋼の電解研摩面には，多量の酸素を含む変質層が形成されることをオージェエレクトロン分析により確認している。化学研摩と電解研摩の酸化性環境としての類似性を考えれば，本研究における化学研摩に際しても最表面部は酸化物により被覆されたために，Ni に比べて酸素との親和力の強い Cr および Mn の濃度が高まったものと考えられる。一方，機械研摩の場合は，Fe/Ni，Cr/Ni および Mn/Ni のそれぞれの値が表面に向ってわずかに上昇している以外はほとんど一定であり，合金内部の組成と表面組成との間に著しい差は認められない。

これらの結果から，機械研摩面上の生成被膜中に認められなかった Ni が化学研摩面上の被膜中から明瞭に認められた事実および機械研摩面上の被膜中に存在していた Mn が化学研摩の場合には全く認められず，さらに Cr も減少していた事実が化学研摩面のⅡ部の存在に基因していることが明らかとなった。しかし，本条件下の酸化にさいして，合金表面に生成された酸化膜構造あるいは組成が化学研摩による変質層Ⅰの存在の影響を受けなかった事実は，この変質層が極めて薄い酸化膜であることを暗示している。

終りに本研究を行うにあたり，終始ご懇篤なご助力を賜った日立製作所那珂工場応用技術部の中村一光氏ならびに早稲田大学大学院理工学研究科の北田韶彦氏に深甚なる謝意を表します。

■参考文献

1）中山忠行，押田良機：日本金属学会誌，33（1969），1060
2）高橋　昇，岡田勝蔵：真空，15（1972），441

特許紹介

特許番号 第667680号（特公昭47-15880）

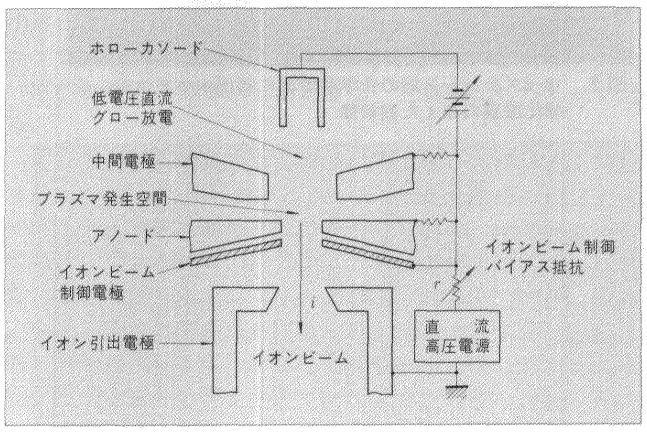
安定なイオンビームを発生するイオン銃

デュオ・プラズマトロン形イオン銃は，低圧気体雰囲気中で低電圧の直流グロー放電を行わせてプラズマを発生させ，それに引出電界をかけてイオンビームを取出すものである。

一般に，安定な放電を持続させることはむずかしいことであるが，イオンビーム電流は放電の安定度に直接影響を受けるので，その対策が必要とされ，従来はカソードとアノード間に中間電極を置いて放電の安定化を図っていた。

本発明は下図の如く，イオンを取出すアノードとイオン引出電極との間にイオンビーム制御用電極を追加して，イオンビーム電流も安定させようとするものである。すなわち，イオンビーム電流 i が流れるとイオンビーム制御用電極の電位は $i \times \gamma = v$ だけ正側に高くなるが，i が増加すると制御バイアス v が深くなり，逆に i が減少すると v が浅くなって i を自動的に安定させる働きを生ずる。

これによって従来のものよりイオンビーム電流の安定度を2ケタも向上させ，大幅に性能を向上させることができた。



なを，γ は可変にしてあるので，イオンビーム電流値を任意に変化させることも可能である。

この発明は当社の IMA-2形 日立イオンアナライザに実施し，好結果を得ている。

U.D.C. 543.51.087.9::681.322]:543.8.061:547.913.2

マススペクトロメトリにおけるデータ処理――スペクトル検索による化合物の同定――

菱田真三郎* Fritz Erni* Thomas J. Clerc** Rudolf Flückiger*

1．まえがき

分析機器からの情報は利用者の目的に近い形で与えられるほど，情報の質は高いといい得る。有機化学において化合物の構造を知る手段として，UV/VIS，IR，NMR，MSなどのスペクトルが利用されているが，スペクトルが与える生の情報は人間が構造式に書き換えることによって有意な情報となる。スペクトルの測定が簡便化され，迅速化されるとともに，なまのスペクトル情報は急増し，人間の解読能力を超えることがある。しかし，一般的には，構造不明とされる化合物中には既知物質と同定されることも多い。同定あるいは少なくとも類縁化合物を知る努力から人間を解放できれば，人間の能力をより重要な問題に集中することができる。このような観点からコンピュータによる同定が注目されている。

米国においては既に全国的ネットワークが組織され[1]，マススペクトルのコンピュータによる同定が商業ベースでも行われている。最近このネットワークは西欧，アジアにも拡張されるということである。このような大きいシステムでは大形コンピュータが用いられるのが普通であるが，同等の成果を検索に求めることはミニコンでも可能である。またミニコンと特定分野のスペクトルライブラリーを組合せたプライベイトシステムはきめ細い検索同定に優れた成果を与える。

本報文においては，データ処理のうちマススペクトル検索による化合物の同定について述べる。

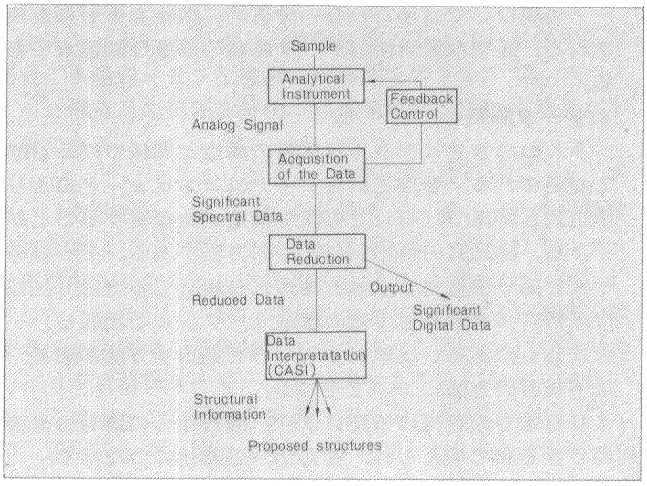


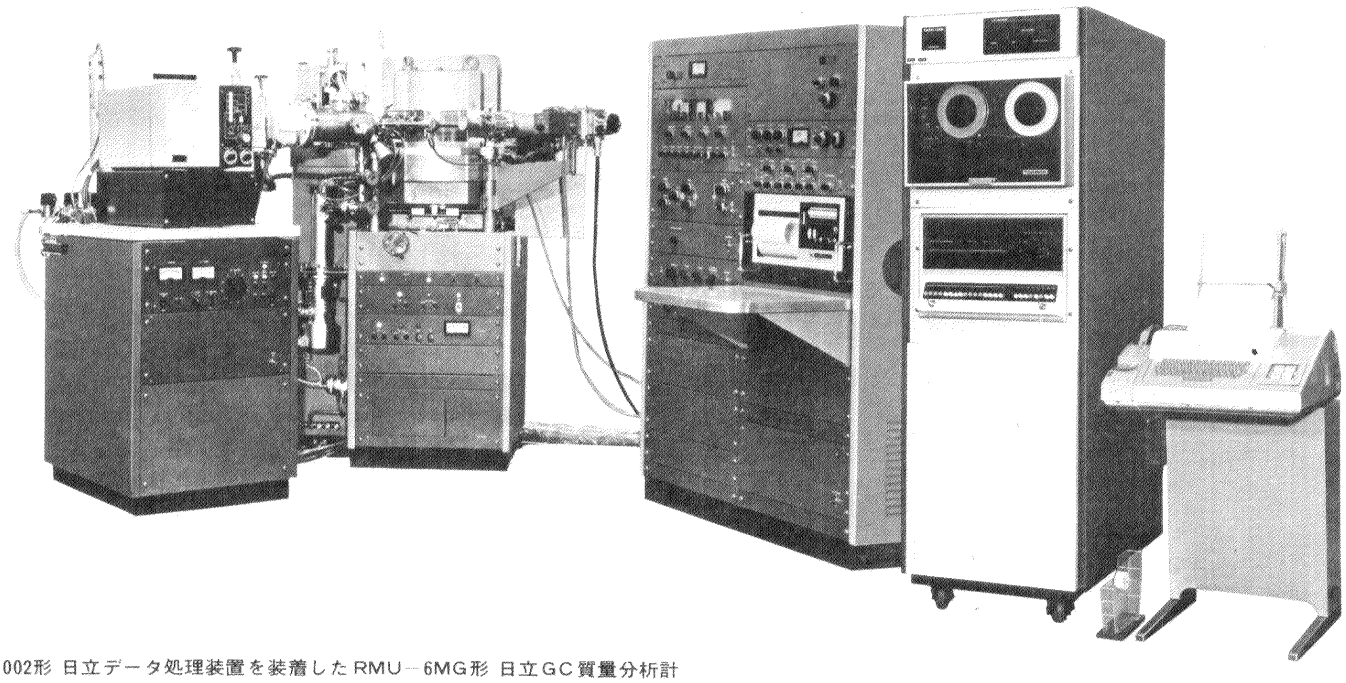
図1　データ処理の概要

2．マススペクトロメトリデータ処理の概要

データ処理には図1に示す以下の4つの過程がある。

(1) データ収集

装置からのアナログ信号をインタフェイスを介してデ



002形 日立データ処理装置を装着したRMU－6MG形 日立GC質量分析計

* 日立製作所 那珂工場 応用技術部
** Lab. für Org. Chemie., Eidgenössische Technische Hochschule, Switzerland

ィジタル信号に変えて，コンピュータでデータを収集し，ピーク，ベースラインを判定する。

(2)装置のフィードバックの制御

コンピュータによる装置の制御はスペクトル測定を最適条件で行うのに有力な方法である。スペクトルの質を向上させる新しい方法として用いられている[2]。

(3)データ処理

収集された全データはスペクトルの言葉，すなわち質量数 m/e，強度，ピークの形，全イオン電流などに変換整理される。そのデータはさらに二次的整理を受け，データ処理なしでは得られない分析的に興味ある形に変換される。適切な表現法はデータ処理の重要な問題点である。

(4)データ解釈

多くの場合スペクトルは試料の構造と関係づける目的で測定される。整理されたデータはコンピュータにより構造式と関係づけられて可能な構造式を提案することができる。構造式の導出には2つの方法がある。1つは分子式と部分構造から全体の構造式を組立てる方法[3]と他は試料スペクトルを多数の標準スペクトルと比較し，一致するものあるいは類似するものを見出す方法がある。以下後者の方法について述べる。

これら4つの過程の処理により，機器からの情報は直接利用できる形で与えられ，省力化，迅速化につながる。

3．コンピュータによるマススペクトルの解釈

3.1 データの表現

分析目的に合ったデータの表現はスペクトルの解釈を容易にする。コンピュータはスペクトルをプロットするばかりでなく，主なマスピークの m/e を示し，または縮小して多数のスペクトルを並列させ，目視による比較を容易にすることもできる（**図2**）。

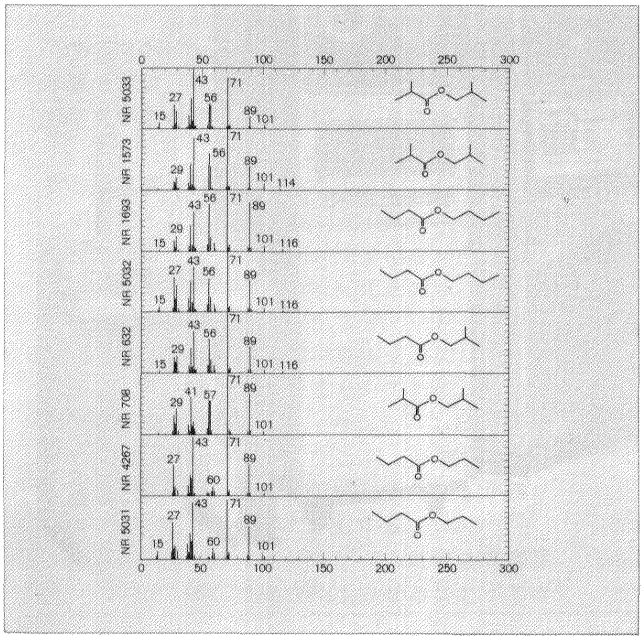


図2　ミニプロット

加えて構造に関するパラメータを与えて処理すれば，高分解能マススペクトルにおけるエレメントマップ，ヘテロアトムプロット（二次元および多次元）[4), 5)]の表現も可能となる（**図3，図4**）。

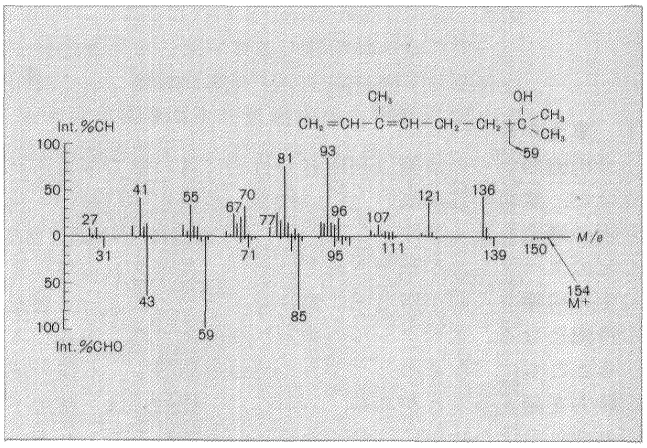


図3　ヘテロアトムプロット

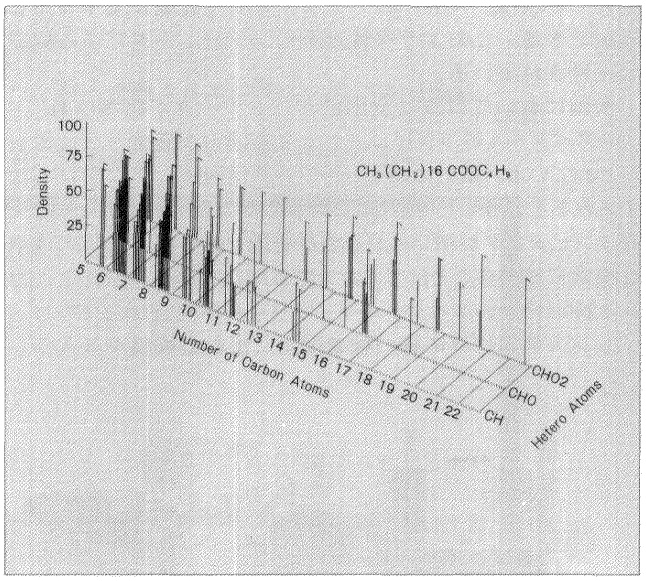


図4　ヘテロアトムプロット（多次元）

3.2 標準スペクトル

最近では種々のスペクトル集を入手することが容易になり，マススペクトル集も磁気テープでMSDCより販売されている。集録されているスペクトル数は約1万に過ぎないが，利用者の目的に合せてスペクトルを補充して行くなら，ライブラリーの質も向上する。

スペクトルを比較する場合，装置の相違を始め測定条件の相違が問題で，同一物質のスペクトルも完全に一致することは少ない。特に，検出限界領域での測定においては，S/Nの悪さ，バックグランドの影響の大きさなどによりスペクトルの質は悪くなる。

スペクトルライブラリーといえ，極めて限られた数が集められているに過ぎないので，対象とする化合物が集録されていないこともしばしばある。このような場合には，類似構造を持つ化合物が検索されることが望ましい。

3.3 検　索

スペクトルの検索にコンピュータが使用される以前から，未知試料の同定に数本の主なピークによる索引法が用いられていた[6]。この方法は最近になってコンピュータ化され，測定条件の相違によるマススペクトルの変動を解決する改良も試みられている[7]。しかし，この索引法による同定は同一のスペクトルを見出すには適しているが，標準スペクトルが集録されていない場合には無力である。

情報の判定を「イエス」「ノー」による選別で行う方法は興味ある成果を示し，ペプチドの配列順序[8]，石油混合物分析などの限られた分野では有効であるが，一般的にはその認定力は弱い。

複雑な判定過程を必要とする検索においては

構造が｛同じ／似ている／異る｝なら，スペクトル特性は｛変らない。／少し変る。／大きく変る。｝

という関係が成立するように，スペクトル情報を入れて検索しなければならない。

(1)スペクトル特性のコード化

スペクトルは自動的にビットパタンの符号としてコード化され，各ビットはそれぞれスペクトルの各特長に相当し，存在すれば“1”，存在しなければ“0”とする。模式的に**図5**に示す。

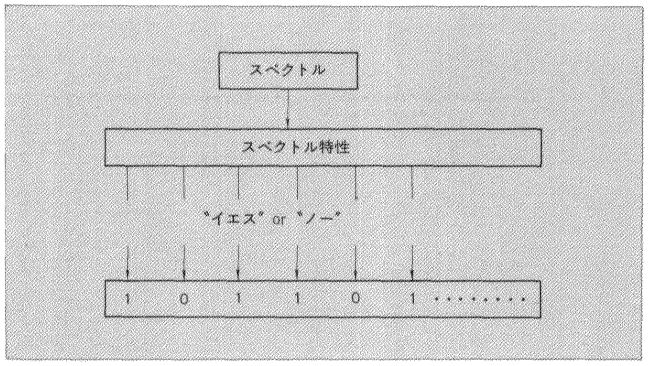


図5　スペクトル特性のコード化

このコードはNMR[9]，IR，UV/VISなどのスペクトルにも適用され，総合検索システムに用いられる[10),11)]。標準，試料いずれのスペクトルも同じ形にコード化され，同じビット符号は同じスペクトル特性を表わす。

(2)類似度の決定

2つのスペクトルの類似の度合を表わす方法として，一致する符号ビットの数を合計する方法が取られる。一致した符号ビットの数が多いスペクトルが，試料に対する参考物質となるもので，構造的に最も類似した化合物と見なされる。この方法は極めて粗雑なので，スペクトルのもつ構造的な意味や統計的な意味に従い，スペクトルのビット符号に重みをかける。さらに，“1”，“0”表示による2つのスペクトル特性に関する4種の比較結果，(1,1)，(0,0)，(1,0)，(0,1)にそれぞれ重みをかけて区別することを付加した(**表1**)。一致するビットの数を合計する方法に比べて，重みを合計する方法は構造が類似する化合物の検索に優れている。

表1　比較結果の“重み”

スペクトルBの特性＼スペクトルAの特性	1	0
1	W_{11}	W_{10}
0	W_{01}	W_{00}

$W_{11} > W_{00} > W_{10} \fallingdotseq W_{01}$

4．マススペクトルピークのコード化

4.1 簡略化

マススペクトルのM/e，強度をそのままコード化すると極めて多量のメモリと検索に長時間を要するので，スペクトルと構造との関係を特長づける簡略形に圧縮することが必要である。

Grotch[12]はマススペクトルのピーク強度に関し，1つあるいは複数のスレシホールドを設けて，スペクトルの簡略化と記憶に“1”，“0”の表示法を用いた。すなわち，ピーク強度がスレシホールドを超えれば“1”，超えなければ“0”とした。しかし，一般にマススペクトルは高質量領域の強度は小さいので，全領域を1つのスレシホールドで取扱うことは高質量領域のピークを軽視することになる。また，すべてのピークが同等の重要性をもつものではない。“1”，“0”表示の一例を**図6**によりM/e100～110におけるコードを示す。

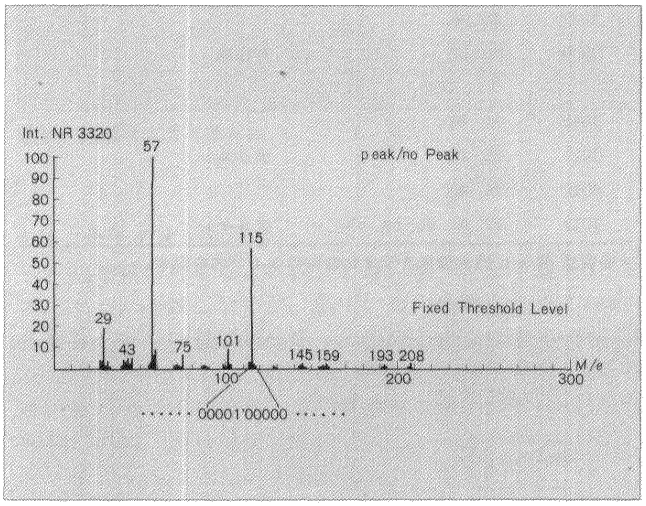


図6　スレシホールドとコード

Biemannら[7]はスペクトル領域を質量数14毎に区分し(1－14，15－28，29－42など)，各区画中大きい2本のピークをもって簡略スペクトルとした。

また，Grotch[13]はBiemannの簡略化を採用し，ピーク強度に4つのスレシホールドを設けてマススペクトルを少数のビット数で表現することを報告している。

我々はスペクトルと構造との関係，統計的な意味を加え，ピークのM/e，強度のスレシホールドを選び，通常のマススペクトルを表現するとともに，下記のスペクトル特性をつけ加えた。

4.2 イオン質量別マススペクトル

Crawford と Morrison[14] は化合物の構造のタイプを示す方法として，イオン質量別マススペクトルを提唱した。この圧縮形のスペクトルは複雑な構造をもつ化合物の類似性を求めるのに有効であることを示した[15]。この人工的スペクトルは元のスペクトル情報と本質的には同一であるが，スペクトル相互の区別，類似性の決定には元のスペクトルより優れている。マススペクトルのピークを**表2**の例の如く14の群に分け，各群のピーク強度の和を各群のピーク強度とする。各群を仮想的 M/e をもつピークとし，合計14本のマススペクトルに M/e1000 から 1013 を与えて，通常のマススペクトルに付加する。**図7**(a)～(g) にイオン質量別マススペクトルの例を示す。

表2 イオン質量別マススペクトル

M/e(仮想)	イオン系列(M/e)	化合物のタイプ*
1000	14, 28, 42, 56, 70……	アルケン、アミン
1001	15, 29, 43, 57, 71……	アルカン、ケトン、アルデヒド
1002	16, 30, 44, 58, 72……	アミン
1003	17, 31, 45, 59, 73……	アルコール、エーテル、エステル
1004	18, 32,	アミノアルコール
1005	19, 33,	硫化物
1006	20, 34,	
1007	21, 35,	芳香族
1008	22, 36,	
1009	23, 37,	芳香族
1010	24, 38,	
1011	25, 39,	アルキン
1012	26, 40,	
1013	27, 41, 55, 69, 83……	アルケン

＊各仮想 **M/e** に最大強度を示す化合物のタイプ名を記す。

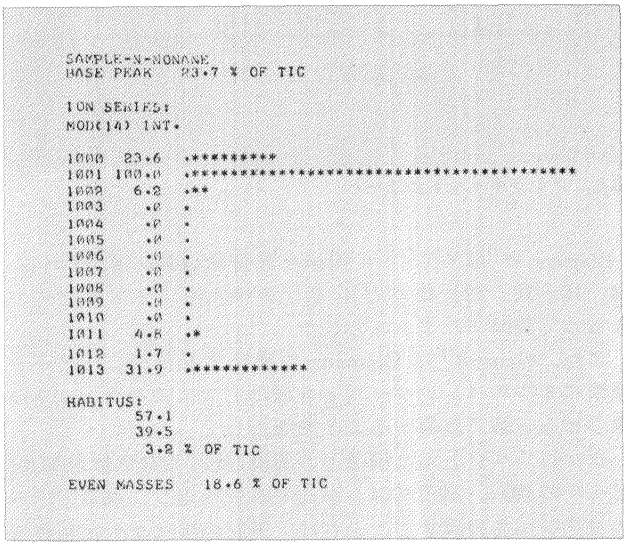


図7 (a) 直鎖脂肪族炭化水素

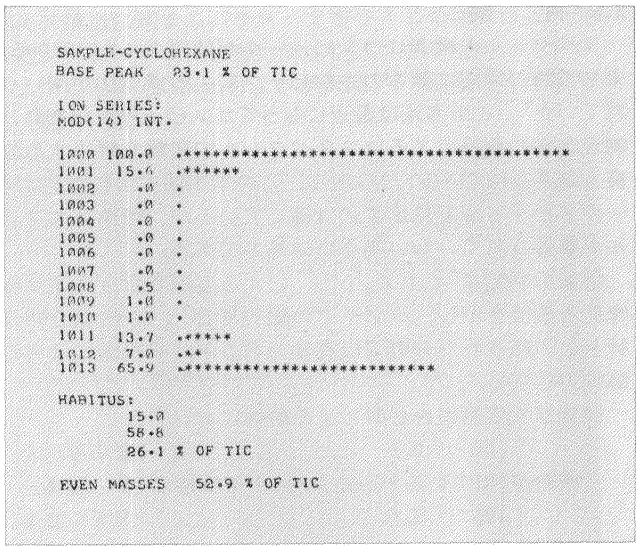


図7 (b) 環状脂肪族炭化水素

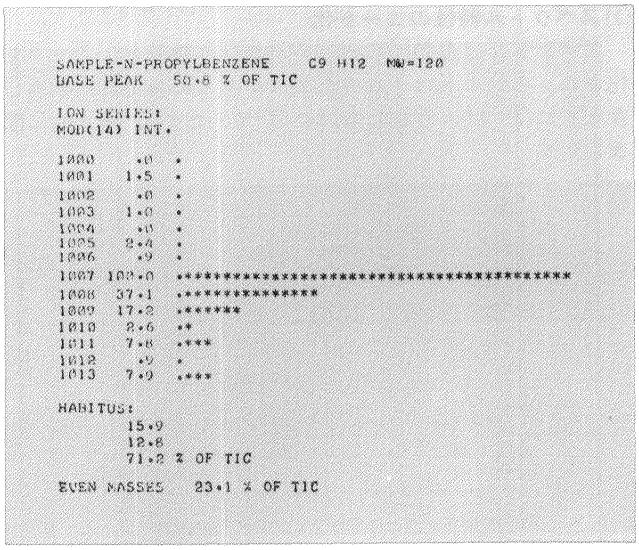


図7 (c) 芳香族炭化水素

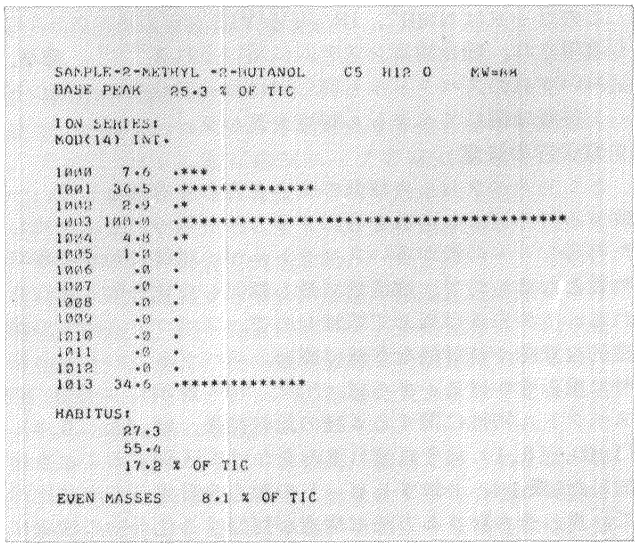


図7 (d) アルコール

```
SAMPLE-NONAL    C9 H18 O      MW=142
BASE PEAK   10.8 % OF TIC

ION SERIES:
MOD(14) INT.

1000  76.4  .******************************
1001 100.0  ****************************************
1002  38.6  ****************
1003   9.9  .***
1004    .5  .
1005    .0  .
1006    .0  .
1007    .0  .
1008    .0  .
1009   1.3  .
1010   2.0  .
1011  40.0  ****************
1012  48.4  ********************
1013  85.3  ************************************

HABITUS:
        36.6
        51.4
        11.9 % OF TIC

EVEN MASSES   41.2 % OF TIC
```

図7　(e) アルデヒド

```
SAMPLE-BUTYRIC ACID C4 H8 O2    MW=88
BASE PEAK   30.3 % OF TIC

ION SERIES:
MOD(14) INT.

1000  30.2  *************
1001  31.9  *************
1002   3.5  .*
1003  44.0  ******************
1004 100.0  ****************************************
1005   4.3  .*
1006    .3  .
1007    .0  .
1008    .0  .
1009   1.7  .
1010   2.6  .*
1011  11.2  .****
1012   5.2  .**
1013  49.1  ********************

HABITUS:
        32.1
        53.7
        14.0 % OF TIC

EVEN MASSES   49.9 % OF TIC
```

図7　(f) カルボン酸

```
SAMPLE-3-METHYLBUTYL OCTANOATE  C13 H26 O2  MW=214
BASE PEAK   26.2 % OF TIC

ION SERIES:
MOD(14) INT.

1000  74.6  ******************************
1001 100.0  ****************************************
1002   5.8  .**
1003  11.1  .****
1004   5.5  .**
1005  10.8  .****
1006    .6  .
1007    .0  .
1008    .0  .
1009    .0  .
1010    .0  .
1011   4.4  .*
1012    .5  .
1013  31.8  *************

HABITUS:
        76.0
        23.8
          .1 % OF TIC

EVEN MASSES   35.4 % OF TIC
```

図7　(g) エステル

4.3　概略マススペクトル

マススペクトルの全体的な強度パタンは化合物のタイプについて知見を与える。例えば，長鎖状炭化水素は低質量側に最も強いピークを与え，質量数の増加とともに強度は減少する。芳香族や環状化合物は高質量領域にも強度の大きいピークをもつことが多い。この情報を取入れる目的で，*M/e* 15から分子イオンまでを低，中，高質量領域に3等分し，それぞれの領域毎のピーク強度を合計する。全イオン電流を100とし，各領域の強度を%で表わし人工的ピークとする(**図8**)。

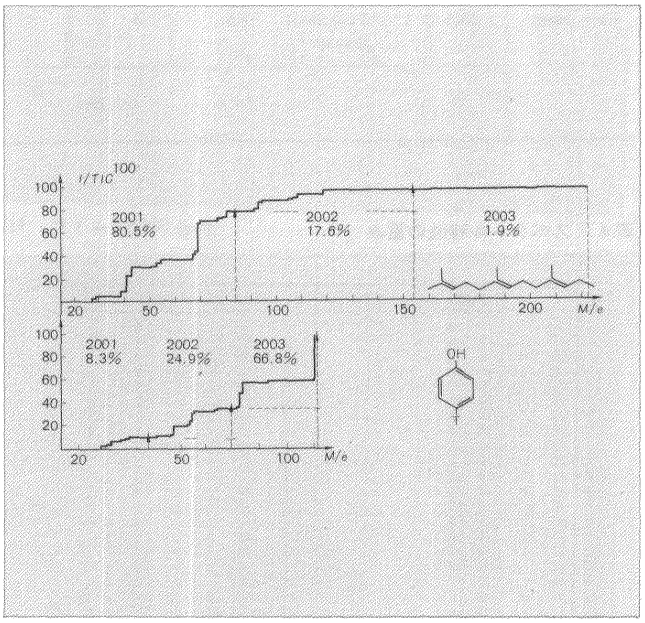


図8　概略マススペクトル

4.4　分子イオンピーク

未知物質に対するよい照合とは，同一の分子量をもつものである。一致しないが，似ている化合物も含めて抽出する場合，未知物質に対して，その分子量より大きい分子量をもつ化合物はよい照合とはいえない。分子量が小さい参考物質はそれより大きい分子量をもつ未知試料の部分構造を含むので，照合結果は優れているといえる。この目的で分子イオンの強度を示す項を加えて検索を行う。

4.5　偶数あるいは奇数質量のピーク

全イオン電流に対する偶数（あるいは奇数）の質量数をもつピークの強度合計の比は構造情報として価値がある。窒素（奇数個）を含む化合物や中性分子を脱離する傾向の強い化合物は偶数質量数のピーク強度が大きく，重要な情報となる。偶数（または奇数）質量数をもつピークの強度合計を全イオン電流に対し%で表わし，人工的マスピークとして付け加える。

以上のように，通常のマススペクトルのピークに人工的スペクトルを加え，1つの化合物のマススペクトル情報を総計120ビットに収録する(**表3**)，スペクトル特性に与える重みの一例を**表4**に示す。

表3　スペクトル特性に与えたビット数

Type	Mass-Number	Structural information	Specific Information-Density	Bits in Signature
M/e	1 to 999	Structural Elements	Low	78
MOD14	1000 to 1013	Functional Groups	High	23
Memax	2004	Size of Molecule	High	9
Habitus	2001 to 2003	Molecular Frame	Very High	6
Even Mass	2005	Functional Groups	High	4
			Total	120 Bits

表4　スペクトル特性の重み

Nr.	M/e	Level	Weights					Nr.	M/e	Level	Weights				
1	15	5.0	20	9	4		Conventional Peaks	61	95	2.0	20	9	4		
2	27	5.0	20	9	4			62	97	2.0	20	9	4		
3	29	10.0	20	9	4			63	99	5.0	20	9	4		
4	30	3.0	40	12	5			64	101	2.0	20	9	4		
5	31	3.0	40	12	5			65	104	2.0	20	9	4		
6	33	2.0	30	11	4			66	105	10.0	20	9	4		
7	34	1.0	20	9	4			67	115	3.0	20	9	4		
8	35	2.0	30	11	4			68	117	3.0	20	9	4		
9	36	2.0	30	11	4			69	119	2.0	20	9	4		
10	40	5.0	20	9	4			70	121	2.0	20	9	4		
11	41	10.0	14	13	4			71	131	2.0	20	9	4		
12	41	30.0	14	13	4			72	135	2.0	20	9	4		
13	42	10.0	14	13	4			73	139	2.0	20	9	4		
14	43	10.0	14	13	4			74	145	2.0	20	9	4		
15	43	30.0	14	13	4			75	147	2.0	20	9	4		
16	44	5.0	20	9	4			76	162	2.0	20	9	4		
17	45	3.0	40	12	5			77	165	2.0	20	9	4		
18	46	2.0	30	11	4			78	167	2.0	20	9	4		
19	47	2.0	30	11	4			79	1000	10.0	10	5	3	MOD14	
20	48	2.0	30	11	4			80	1000	40.0	10	5	3		
21	51	5.0	14	13	4			81	1001	10.0	10	5	3		
22	54	5.0	14	13	4			82	1001	40.0	10	5	3		
23	55	10.0	14	13	4			83	1001	80.0	10	5	3		
24	55	30.0	14	13	4			84	1002	10.0	10	5	3		
25	56	10.0	14	13	4			85	1003	10.0	10	5	3		
26	57	10.0	14	13	4			86	1003	40.0	10	5	3		
27	58	5.0	30	11	4			87	1004	10.0	10	5	3		
28	59	2.0	30	11	4			88	1005	10.0	10	5	3		
29	60	3.0	30	11	4			89	1006	10.0	10	5	3		
30	61	2.0	30	11	4			90	1007	10.0	10	5	3		
31	64	2.0	14	13	4			91	1007	40.0	10	5	3		
32	65	5.0	14	13	4			92	1008	10.0	10	5	3		
33	66	3.0	14	13	4			93	1009	10.0	10	5	3		
34	67	5.0	14	13	4			94	1009	40.0	10	5	3		
35	68	3.0	14	13	4			95	1010	10.0	10	5	3		
36	69	10.0	14	13	4			96	1011	10.0	10	5	3		
37	69	30.0	14	13	4			97	1011	40.0	10	5	3		
38	70	5.0	14	13	4			98	1012	10.0	10	5	3		
39	71	10.0	14	13	4			99	1013	10.0	10	5	3		
40	72	5.0	30	11	4			100	1013	40.0	10	5	3		
41	73	3.0	30	11	4			101	1013	80.0	10	5	3		
42	74	2.0	30	11	4			102	2001	25.0	20	20	5	Habitus	
43	75	2.0	40	12	5			103	2001	40.0	20	15	5		
44	77	5.0	14	13	4			104	2002	25.0	20	20	2		
45	78	3.0	14	13	4			105	2002	40.0	20	15	5		
46	79	5.0	14	13	4			106	2003	15.0	20	20	5		
47	80	2.0	20	9	4			107	2003	35.0	20	25	5		
48	81	2.0	14	13	4			108	2004	8.0	10	11	~5	M/e max	
49	82	2.0	14	9	4			109	2004	10.0	10	11	~5		
50	83	5.0	14	13	4			110	2004	12.0	10	11	~5		
51	84	5.0	14	13	4			111	2004	14.0	10	11	~5		
52	85	10.0	14	13	4			112	2004	16.0	11	12	~5		
53	86	5.0	20	9	4			113	2004	18.0	11	12	~5		
54	87	2.0	20	9	4			114	2004	22.0	11	12	~5		
55	88	2.0	20	9	4			115	2004	27.0	11	12	~5		
56	89	2.0	20	9	4			116	2004	36.0	11	12	~5		
57	91	10.0	14	13	4			117	2005	21.0	35	35	10	Even Mass	
58	92	5.0	14	13	4			118	2005	28.0	35	35	10		
59	93	5.0	14	13	4			119	2005	37.0	35	35	10		
60	94	3.0	20	9	4			120	2005	50.0	35	35	10		

*** 高砂香料株式会社より恵与されたものである。
**** 南ベトナムより入手したものであるが，植物名などは不明である。

5．実験例（セスキテルペン $C_{15}H_{24}$ の分析）

(1)試　料

レモン***，ライム***，オレンジ***，グレープフルーツ***，ひば***および"Chuor Chong"****の精油中セスキテルペン $C_{15}H_{24}$ 溜分を試料とした。

(2)装置および測定条件

測定条件

装置　RMU-6MG/002　日立GC-MS/データ処理システム

ガスクロマトグラフィ条件

カラム　PEG-20M, 45m×0.5mmi.d.

カラム温度　120～160℃，1℃/min

質量分析計条件

イオン源　70eV，250℃

加速電圧　3.2kV

(3)結　果

セスキテルペン $C_{15}H_{24}$ の各成分は異性体の関係にあり，そのマススペクトルは極めて類似している。**図9**にその一例を示す。同一名が与えられた化合物のマススペクトルも文献によっては大きく異なることがある(**表5**)。また，GC/MSにおいては，測定時の試料量の変化がマススペクトル強度パタンに影響することも考慮すべき要素で，検索の方式によっては化同物の同定が極めてむずかしいことがある。**図10～15**および**表6**に各試料のガスクロマトグラムと同定結果を示す。このシステムにおいては，2つのスペクトルを比較するのに要する時間は5msである。

6．結　語

我々はマススペクトルの情報を測定目的に近い形で得る目的で，コンピュータを用いて化合物の同定を行った。1種のスペクトルから得られる結果としては，その同定結果の正確性およびその迅速性で所期の目的を達した。コンピュータによる同定結果は類似性を表わす一連の数値で与えられ，ただ1つの答を抽出することはできないが，正解を

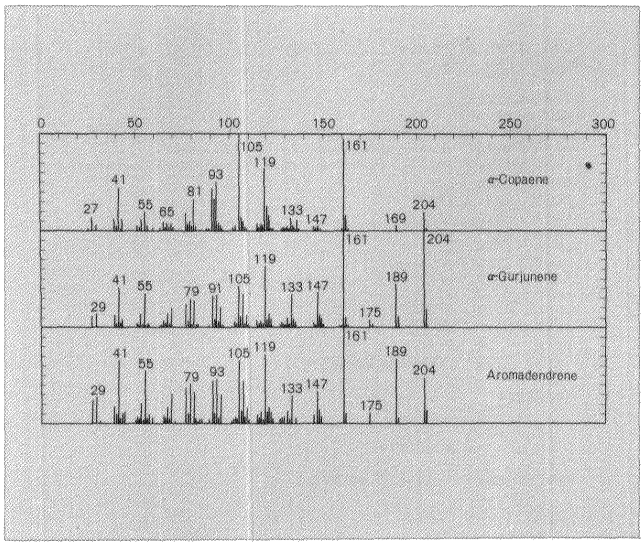


図9　類似するスペクトルの例

表5　文献によるマススペクトルの相異（フムレン）

	References Humulene $C_{15}H_{24}$					
M/e	9217	9226	9238	10002	10008	10024
27	7.6	67.3	8.8	45.0		11.0
28	1.4	10.2		6.9		
29	8.5	49.4	7.6	33.0		10.0
39	9.2	73.5	9.6	49.3	37.5	19.0
40	2.3	24.5	2.5	16.3	10.0	2.0
41	22.5	14.8	25.7	100.0	98.0	41.0
42	1.7	15.6	2.8	10.5	7.1	3.0
43	9.8	26.2	10.6	17.5	41.8	14.0
51	2.0	14.1	2.0	9.5	8.6	4.0
52	1.2	9.0	1.0	6.0	5.1	2.0
53	10.2	77.1	12.2	51.7	38.8	19.0
54	1.2	11.3	1.2	7.6	5.5	2.0
55	11.2	49.4	11.5	33.0	49.5	18.0
56	1.2	4.6	1.7	3.0	6.1	2.0
57	1.0	1.7	1.7	1.0	8.3	
65	3.5	27.5	4.0	18.4	14.6	7.0
66	1.6	9.2	1.6	6.1	5.8	2.0
67	10.5	74.0	12.7	49.5	40.8	18.0
68	3.4	21.0	4.8	14.2	13.3	5.0
69	4.6	14.5	5.3	9.7	28.0	4.0
77	10.7	60.0	12.2	40.1	38.9	19.0
78	2.5	14.3	3.4	9.6	8.7	4.0
79	13.5	67.6	16.8	45.4	53.2	20.0
80	35.0	35.0	34.4	23.5	100.0	45.0
81	8.7	28.1	11.1	18.7	41.4	12.0
82	7.3	9.1	6.9	6.1	27.4	6.0
83	1.0		1.7	1.2	6.6	
91	11.8	68.8	16.0	46.1	52.9	22.0
92	16.7	19.0	18.7	12.7	53.2	22.0
93	100.0	100.0	100.0	67.0	73.3	100.0
94	13.5	14.5	15.3	9.7	47.0	17.0
95	7.8	9.2	8.8	6.1	45.9	9.0
96	1.0	1.7	1.2	1.2	5.1	
103	.8	6.1	1.5	4.0	3.8	2.0
105	8.7	33.0	12.5	22.2	40.1	12.0
106	2.9	8.0	3.5	5.3	13.0	4.0
107	14.1	27.6	16.5	18.5	57.4	18.0
108	4.3	6.5	5.3	4.3	18.0	5.0
109	11.3	7.4	13.8	4.8	40.0	12.0
110	1.5	1.0	1.5		5.1	
115	.7	5.0	1.0	3.4	3.7	
117	.8	5.8	1.7	3.9	4.0	
119	7.3	13.8	9.6	9.2	36.3	7.0
120	1.7	4.5	2.3	3.0	10.7	1.0
121	26.5	28.7	34.0	19.2	91.1	42.0
122	8.8	6.4	11.3	4.3	30.7	9.0
123	2.5	2.0	4.0	1.4	12.7	2.0
134	1.9	8.1	4.0	5.5	15.8	3.0
135	2.0	3.0	3.8	2.0	10.7	2.0
136	2.6	3.8	3.6	2.5	15.8	2.0
137	4.6	2.9	6.6	1.9	17.2	4.0
148	14.1	8.6	18.5	5.6	42.4	15.0
141	3.2	3.5	4.8	2.4	15.3	3.0
162	2.8	4.8	4.6	3.2	24.9	
169	.8	1.4	1.2		5.3	1.0
189	1.7	3.3	3.0	2.1	14.0	1.0
204	7.3	3.4	12.1	2.3	26.1	6.0

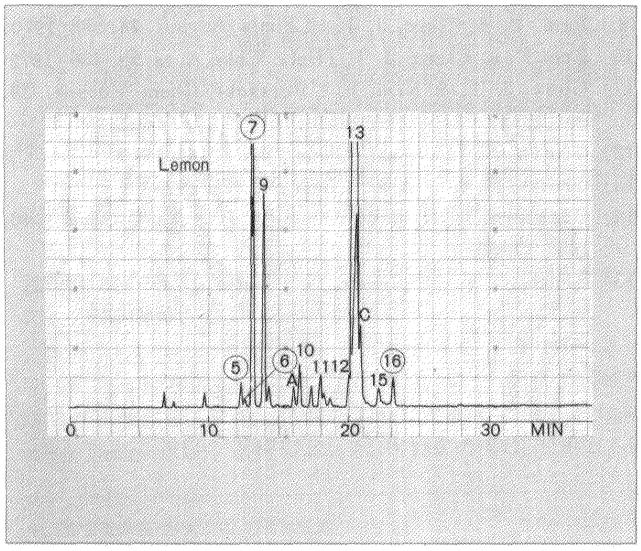


図10　レモン精油の分析

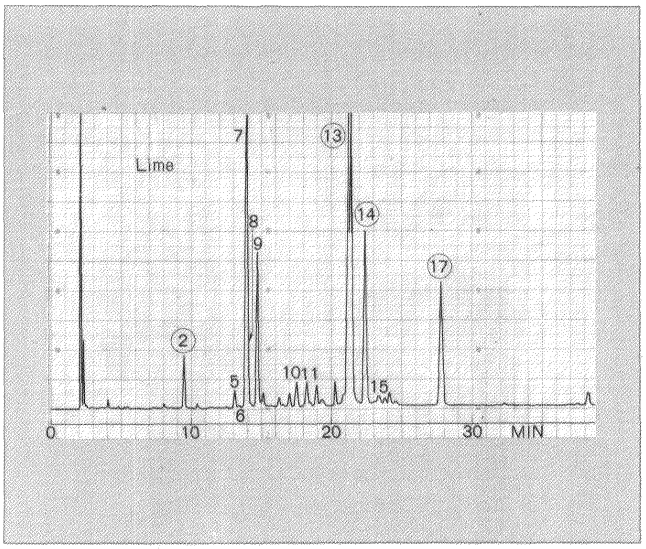


図11　ライム精油の分析

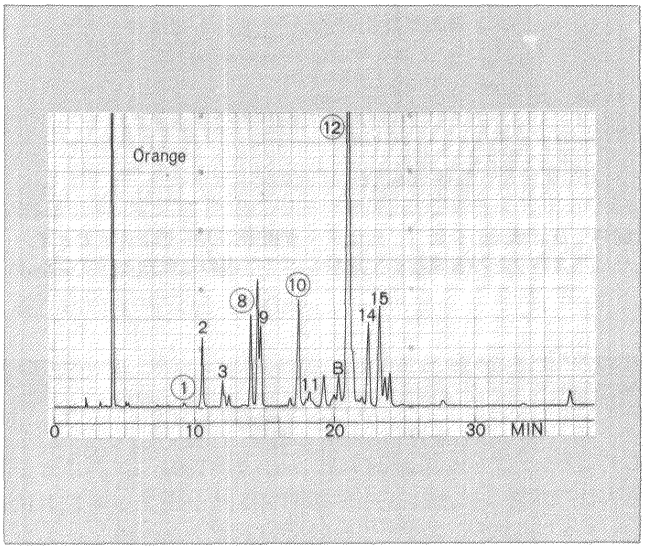


図12　オレンジ精油の分析

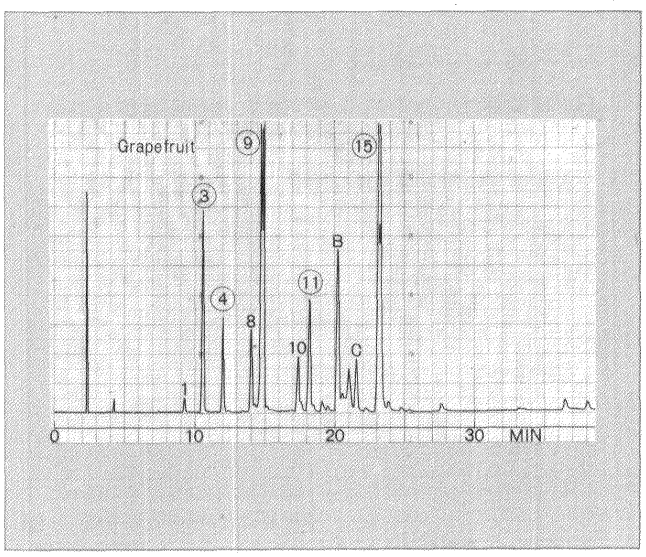


図13　グレープフルーツ精油の分析

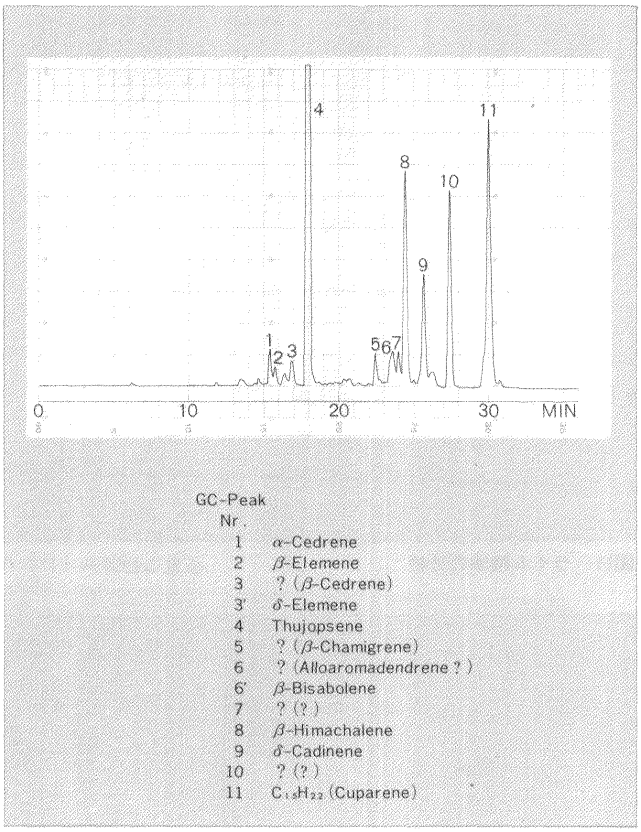


図14 ひば精油の分析（？印はデータ検索によっては決定できず，スペクトルを目視にて比較し，（ ）内の化合物と同定した。）

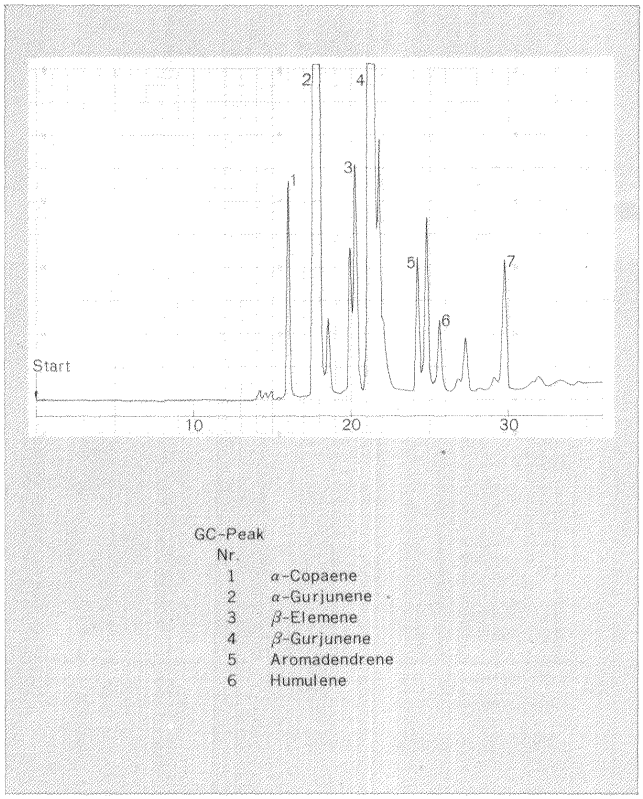


図15 "CHUOR CHONG" 精油の分析

表6 レモン，ライム，オレンジ，グレープフルーツの同定結果

Nr	GC-Peak	Nr	GC-Peak
1	α-Cubebene	10	β-Farnesene
2	δ-Elemene	11	α-Humulene
3	α-Copaene	12	Eremophilene
4	β-Cubebene	13	β-Bisabolene
5	β-Bergamotene	14	α-Farnesene
6	α-Santalene	15	δ-Cadinene
7	α-Bergamotene	16	α-Bisabolene
8	β-Elemene	17	α-Elemene
9	β-Caryophyllene		

A：β-Santalene B：γ-Cadinene C：γ-Elemene

含む関連化合物のリストが得られた。最終的には，人間の判断により，限られた数の答から正解を引出す必要が生ずる場合もあるが，多くの場合，最高の類似度を示す化合物が正解である。

1種のスペクトルから決定的な同定を行うことは危険であるが，GC/MS のように，微量の多成分を分離，分析する場合には，マススペクトルだけが情報源である。ただ1種の情報から構造を知らなければならないときには，検索を含めたデータ処理システムが正確性，迅速性で極めて優れた機能をもつといえる。

終りに，本実験に試料を提供された高砂香料株式会社に深く感謝します。また，測定にご協力いただいた応用技術部，秋森，佐藤，加藤の各氏に感謝します。

■参考文献

1) Heller S. R. : Anal. Chem., **44**, 1951(1972)
2) McLafferty, F. W.: et al.,Anal. Chem., **44**, 2282(1972)
3) Lederberg, J. : Biochemical Applications of Mass Spectrometry", Chap. 7. p193 (1972), Ed.G.R.Waller, Wiley-Interscience, N. Y.
4) McMurray, W. J.: et al., Advan. Mass Spec., **4**, 77(1968)
5) Venkataraghavan, R.: et al., Anal. Chem., **39**, 178(1967)
6) Cornu, A. & Massot, R. : "Compilation of Mass Spectral Data", Heyden and Son, Ltd., London 1966
7) Hertz, H. S.: et al, Anal. Chem., **43**, 681 (1971)
8) Biemann, K.: et al., J.Amer.Chem. Soc., **88**, 5598(1966)
9) Erni, F. & Clerc, J. T. : Chimia (Aarau), **24**, 388(1970)
10) Erni,F. & Clerc, J. T. : Helv. Chim.Acta, **55**, 489(1972)
11) Clerc, J. T. & Erni, F. : Fortschr. Chem. Forsch., **39**, 90 (1973)
12) Grotch, S. L. : Anal. Chem., **42**, 1214 (1970)
13) Grotch, S. L. : Anal, Chem., **45**, 2 (1973)
14) Crawford, L. R. & Morrison, J, D. : Anal. Chem., **40**, 1469 (1968)
15) Smith, D. H. : Eglinton, G. : Nature, **235**, 325 (1972)

U.D.C. 543.422.25.087.92:546.26*13

炭素核パルスフーリェ変換NMR

藤枝邦美* 横川 浩**

1. はじめに

高分解能核磁気共鳴法が有機化合物の構造解明に応用され，特にプロトンNMR（PMR）の利用されている現況は，今さら説明するまでもない。しかし，PMRは有機化合物の母核を形成している炭素についての知見を間接的に与えるのみで，応用面に制限があった。特に，プロトンがないかもしくは希少な場合は，PMRではほとんど情報を得られない。炭素は天然に安定な同位体として，NMR現象を示す^{13}C核が存在し，このNMRスペクトルは有機化合物の構造を精確に決定できる可能性を秘めている。例えば，PMRのケミカルシフトの範囲は特殊な場合を除いて12あるいは13ppmにすべてあらわれるため，シグナルの重なりがひん繁に起き，シフト値，スピン－スピン結合，シグナルの形状および面積など，NMRの情報が失われてしまう場合が少なくない。理論上，測定磁場を大きくすれば重なりは避けられるが，現在の超電導磁場でも不十分なことが多い。一方，^{13}Cのケミカルシフトは約300ppmに及び，シグナルの分離の程度でいえば20倍以上もよく，一般に普及しているNMR装置の磁場ではシグナルの重なりはほとんどない。

今まで^{13}CNMRの有用性が認識されながら広く利用されなかったのは，検出感度がプロトンに比べて格段に低く（天然存在比1.108%，同一磁場のプロトンに対して1.59%）このため，S/N比改善のため長時間を要すること，および測定装置が高価で，手軽にスペクトルを得ることができなかったことによる。もし，これらの難点を克服できれば，PMRが20数年間で爆発的に利用されたように普及するものと推定される。

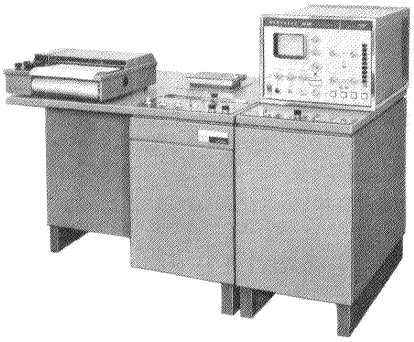
このような背景のもとに，1965年フーリェ変換法（FT）を応用したパルスNMR測定法[1]が実用化された。この方法は^{13}C NMRの測定にとって，単位時間あたりの検出感度を大幅に改善できるところから，^{13}C NMRの測定法上に新時代を画したといえよう。

本報文ではこのFT NMRの概略と，FTを使用した^{13}C NMR専用装置での測定例を示す。

2. FT NMR.

2.1 FID信号[2]

πあるいは$\pi/2$のRFパルスで共鳴を起こさせると，パルスが終った直後に共鳴状態から定常状態へ回復する過渡信号が現われる。このシグナルは自由減衰信号（Free Induction Decay: FID）と呼ばれ，次の(1)式のf(t)で示される。



R-26形 日立高分解能核磁気共鳴装置

$$F(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\exp -i\omega t\ dt \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\left(\text{あるいは}\quad f(t)=\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\exp i\omega t\ d\omega\right)$$

ここに　$\omega=2\pi\nu$，$i=\sqrt{-1}$

(1)式の虚数部にはsinとcosで示される項が含まれており，各々次の(2)式で定義される。

$$\left.\begin{aligned} S(\omega)&=2\int_0^{\infty} f(t)\sin\ \omega t\ dt \\ C(\omega)&=2\int_0^{\infty} f(t)\cos\ \omega t\ dt \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (2)$$

ところで，1957年Lowe, Norbergによって[3]，パルスNMRによって得られる時間領域のFIDと，通常のCW法によって得られる周波数領域のシグナルは相互にフーリェ変換された関係にあることが示された。

$$T_2/[1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2]=\int_0^{\infty}\exp(-t/T_2)\cos(\omega-\omega_0)t\ dt \cdots\cdots (3)$$

式の上では上記の(3)式で示されるが，左辺はBloch方程

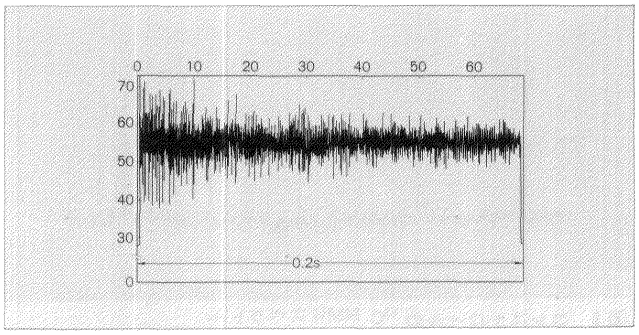


図1 ロテノンのFIDシグナル
（R-26NMRスペクトロメータによる）4,000回積算（4s繰返し）

* 日立製作所 那珂工場 応用技術部
** 日立製作所 那珂工場 電子装置部

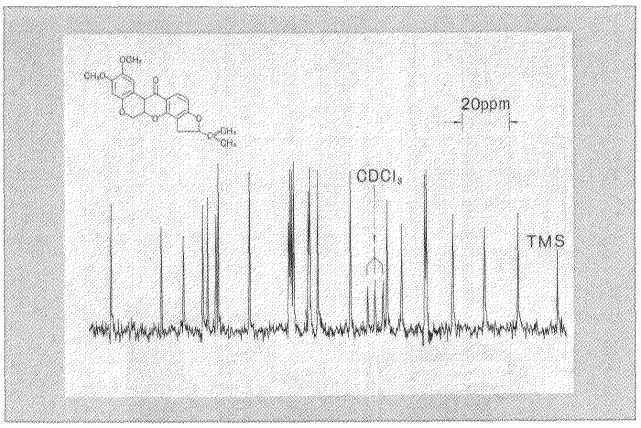


図2 ロテノンのフーリェ変換スペクトル
4,000回積算（4s繰返し）
パルス照射 45°, ²D int.lock 380mg/1.1ml CDCl₃

式の解より得られる吸収モードシグナルに相当している（sinフーリェ変換は吸収モードより分散モードを示す）。

この実例をロテノンのＦＩＤとフーリェ変換後のスペクトルで**図1**および**図2**に示した。

2.2 S/Nの改善

ＦＴの最大の利点は単位時間あたりのS/N比がＣＷ法に比べ，大幅に改善できることである。ＣＷ法によって得られるS/N比と，パルスＦＴのそれとはErnst, Anderson[1]によると

$$E_s=\frac{(S/N)\,P}{(S/N)\,CW}=0.8\,(R/r)^{1/2}f(x) \quad \cdots\cdots (4)$$

ここに (S/N)p：パルスフーリェ法によるS/N比
(S/N)cw：cw法によるS/N比
R：観測周波数帯域
r：線幅（分解能）$=1/\pi T_2$
$f(x)$：スピン格子緩和時間T_1と，パルス間隔τのτ/T_1の関数

で示される。^{13}C NMRの場合$R=5$kHz，$r=1.0$Hz，$\tau/T_1\simeq1$程度で測定すると，約56倍程度の改善が可能となる。

この時間あたりの感度の改善と合せて，雑音照射のプロトンデカップルを行って測定するので，プロトンの付いた炭素については核オーバハウザ効果（NOE）が期待でき，一層S/N比の向上を図ることができる。

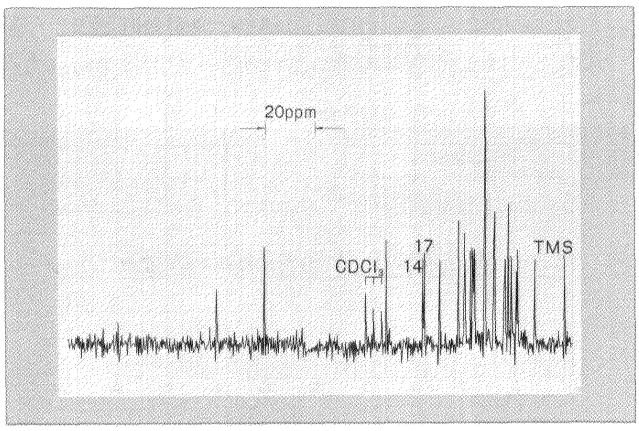


図3 コレステロールの ^{13}C NMRスペクトル
4,000回積算（繰返し4s），パルス照射 45°, ²D int. lock 全幅200ppm，標準内部TMS，100mg/ml CDCl₃溶液

図3に0.26mol/l（100mg/1ml）のコレステロールで，4時間半で得られたスペクトルを示した。

通常シグナルの判別は**図3**のシグナルの1/2の高さで十分であるから，時間に対するシグナルの増加率(5)式より

$$E_s=\sqrt{E\tau} \quad \cdots\cdots (5)$$

ここに E_s：シグナルの増加率
$E\tau$：時間の増加率

¼の時間（1時間）で，解析十分なスペクトルが得られることになる。ただし，**図4**に示したように，プロトンとのNOEの期待できない試料については，同濃度の試料でもこの限りではない。この例として，**図4**に示したようにコレステロールとほぼ同分子量の全部塩素置換されたトルエンでは，コレステロールの3倍濃度で，4倍の測定時間でも解析不十分なスペクトルとなる。

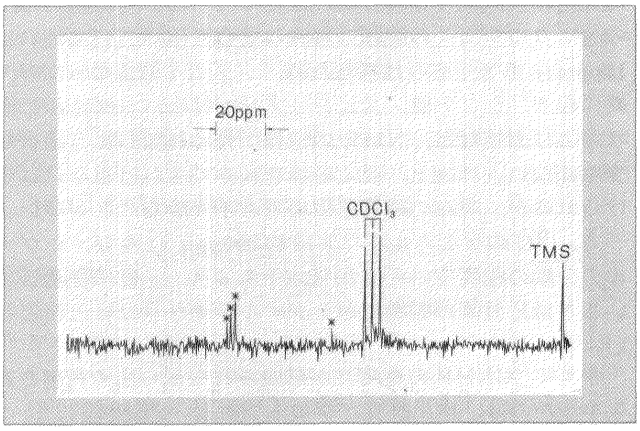


図4 パークロルトルエンの^{13}C NMRスペクトル
16,000回積算（4s繰返し），パルス照射 35°, ²D int. lock，全幅200ppm，TMS内部標準，300mg/ml CDCl₃溶液

2.3 FT NMR装置

具体的な例をR-26形 日立高分解能核磁気共鳴装置について述べる。

(1) 構 成

図5にブロックダイヤグラムを示した。

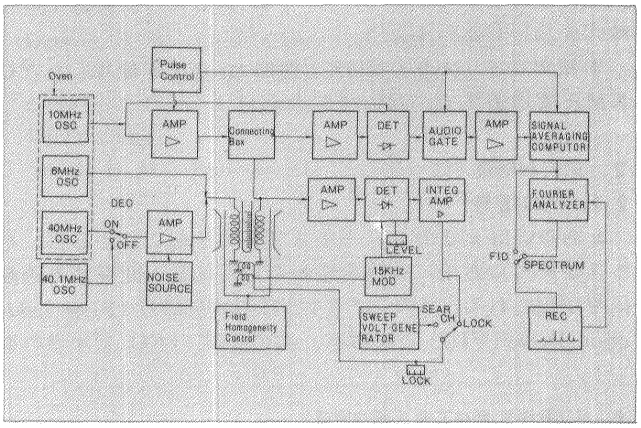


図5 R-26形NMR装置のブロック図

10MHzは，パルスコントローラーによって設定されたパルス幅によりパルス変調を受け，電力増幅された後，高周波結合を通してプローブコイルに供給される。炭素核から発生する核誘導信号は，高周波結合器を介して信号増幅され，位相検波が行われる。この信号出力には，照射パルスによる信号増幅器の飽和からの回復が重畳しているので，次のゲート回路により発生した過渡信号を小さくする。得られたオーディオ信号は，帯域濾波器を通してから信号平均化装置に記憶される。パルス照射，ゲート回路のON. OFFおよび信号平均化装置は，パルスコントローラの出力により動作する。記憶された信号は，フーリェアナライザに繰返し入力され，記録計の横軸に同期した周波数に対応する電圧により，VCO (Voltage Controlled Oscillator) で作られる基準波と掛算され，積分器，ホールド回路を通して，フーリェ変換の結果が記録計に記録される。

(2) アナログフーリェ変換

この装置のFT部はアナログFTを行ってスペクトルを得ている。この方式は通常のCW法と同様な操作でスペクトルが得られ，今までに普及している小形コンピュータを使った装置に比べ，操作は格段に容易である。

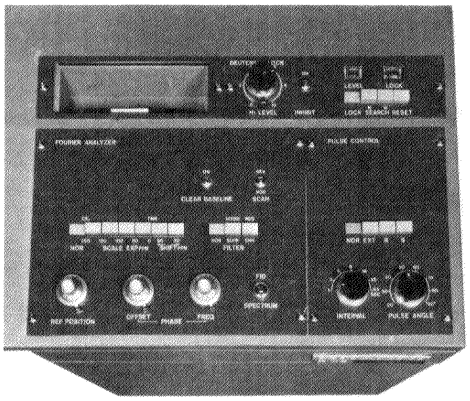


図6　R-26形の操作部

図6に操作パネルを示した。また，フーリェ変換部を詳細に示すブロック図を図7に示す。

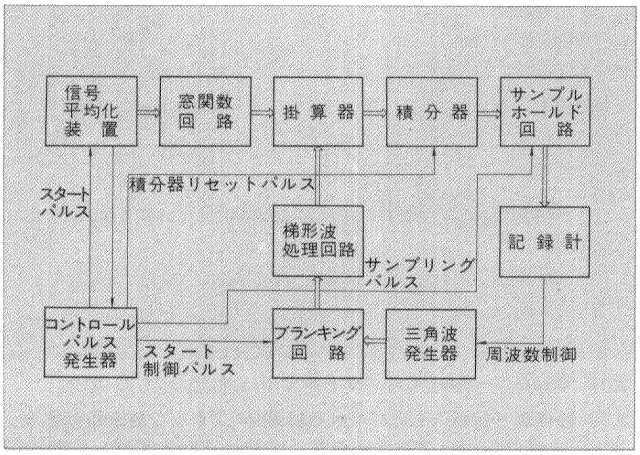


図7　フーリェ変換部のブロックダイアグラム

(3) 処理機能

スペクトルをより見易くするために，種々の処理機能が付加されている。この装置では“Clear base line”モードにしてスペクトルを得るとフーリェ変換後の記録紙上の雑音が，通常のままに比べて1/2以下に低減できる。また，“Noise Suppression”モードでは，FIDシグナルの窓関数（時定数）を変えてS/N比を改善することができる。“Noise Supp.”モードの比較を図8にキニジンのスペクトルで示した。

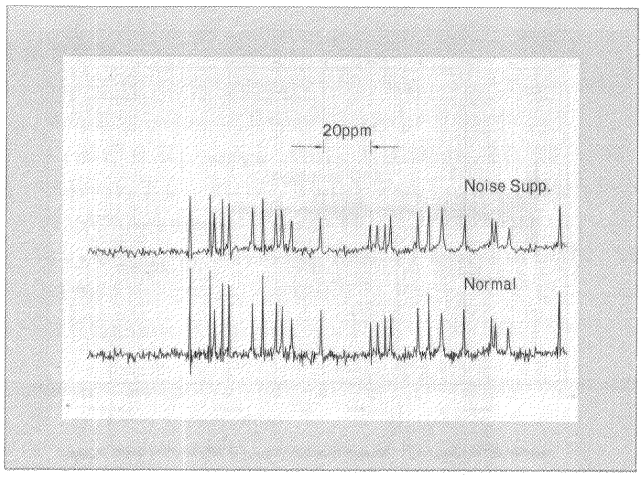


図8　キニジンのスペクトル

1,000回積算（4s間隔）
下側スペクトルは通常の測定モード
上側スペクトルは“Noise Supp.”モード

また，“High Resolution Mode”での測定は積算時のスペクトルの横軸のデータ点数を2倍にして（全幅は1/2となる），より忠実なシグナルを得ることも可能である。図9にこの例を示した。

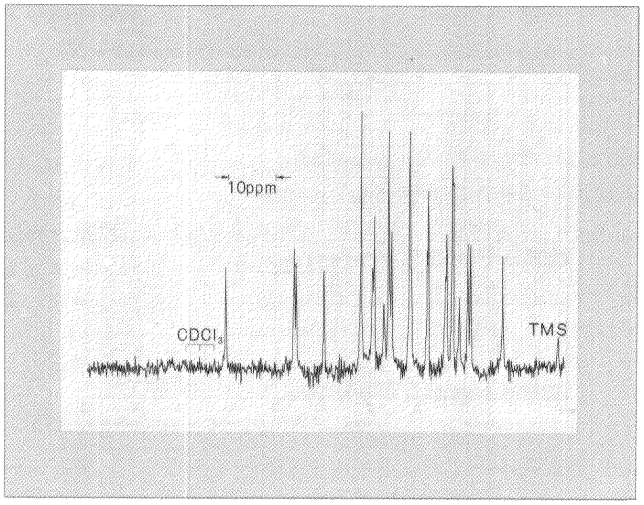


図9　“High Resolution”モードでのスペクトル

試料：コレステロール（1g/ml $CDCl_3$溶液）
2,000回積算（4s繰返し），パルス照射45°，^{2}D Int. lock

3．測定例

3.1 プロトン非デカップルのスペクトル

プロトンのスピン－スピン結合定数は，構造の中ののどの炭素かを決定するのに貴重な情報を与えてくれる。

図10にベンジリデンマロン酸ジエチルエステルのプロトンデカップルスペクトルを，**図11**にプロトンをデカップルしないスペクトルを示した。エチル基，オレフィン炭素，カルボニル，ベンゼン環の炭素がLong-rangスピン結合を含めてスペクトル上に見られる。

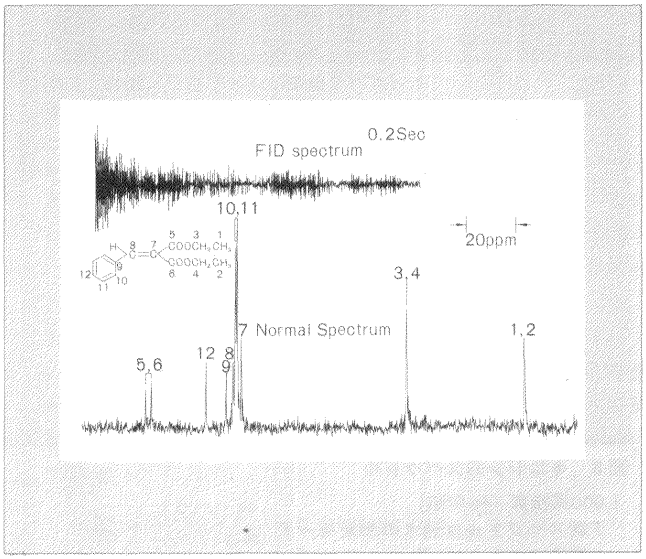


図10　ベンジリデンマロン酸ジェチルエステルのプロトン雑音照射デカップル

N＝512回(4s繰返し)，パルス照射 45°，^{2}D Int. lock(D_2Oキャピラリ)全幅200ppm，Neat.

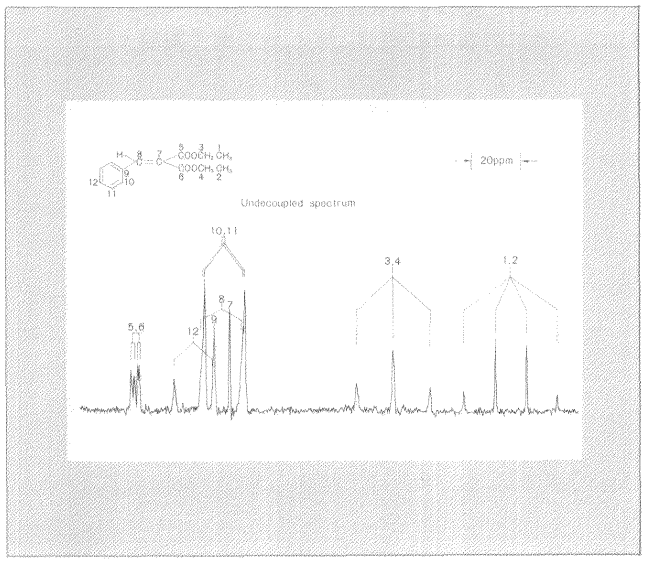


図11　ベンジリデンマロン酸ジエチルエステルのデカップルしないスペクトル

N＝3000回(4s繰返し)，**図10**と同一測定条件

3.2 オフレゾナンスデカップルスペクトル

デカップルしないスペクトルは情報量が多いが，その反面NOEが期待できないので，S/N比改善の能率が悪く濃度の低い試料については測定できない。このようなときにLong-rangスピン結合のみを消却し，炭素と直接結合したプロトンとのスピン－スピン結合を残して，デカップルする手法があり，Off Resonance Decouplingと称されている。この方法によると，^{13}Cに直結したプロトンのみの情報が得られ，$>C<$，$>CH-$，$-CH_2-$，$-CH_3$ の区別を行うことができる。

図12にニコチンのオフレゾナンスデカップルの例を示した。

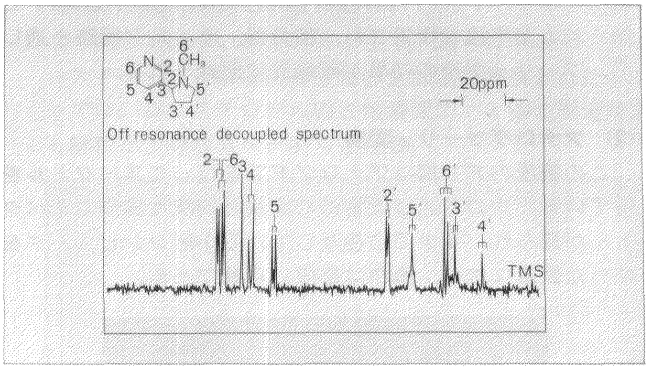


図12　ニコチンのオフレゾナンスデカップルのスペクトル

512回積算(4s繰返し)，^{2}D Int. lock(D_2O) 90%V/V D_2O溶液

3.3 医薬品の測定例

以下に数例の測定例を示す。

図13に硫酸キニーネ，**図14**にビタミンD_2の測定例を示した。

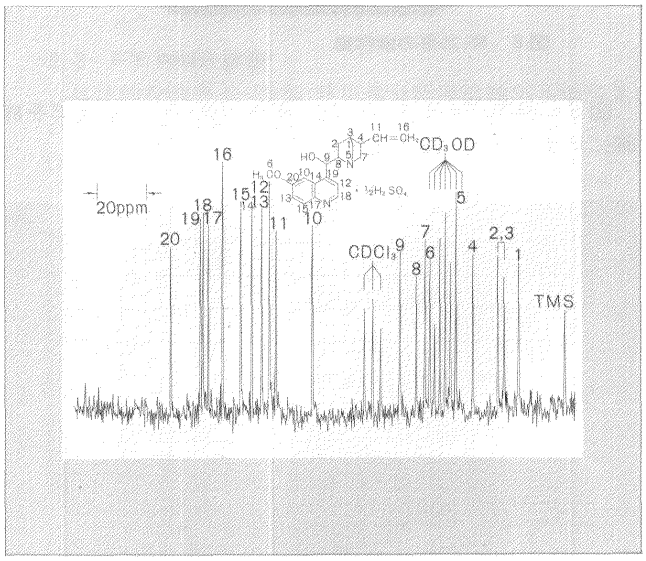


図13　硫酸キニーネの^{13}Cスペクトル

3,000回積算（4s繰返し），パルス照射角45°，プロトン雑音照射デカップル，全幅200ppm，TMS内部標準，160mg/0.8ml（$CDCl_3$＋CD_3OD）溶液

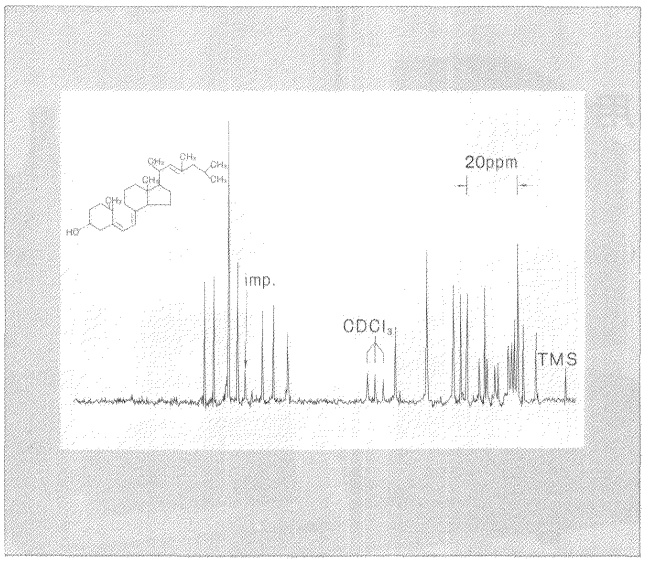


図14 ビタミンD_2

5,000回積算（4s繰返し），パルス照射45°，プロトン雑音照射デカップル，全幅200ppm，TMS内部標準，500mg/ml $CDCl_3$溶液

4．結　語

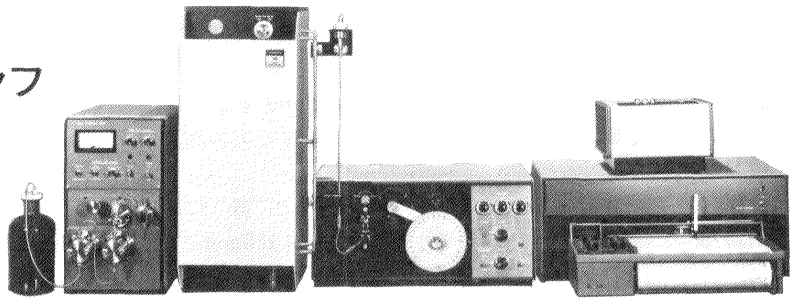
今後，^{13}C NMRはプロトンと同様に広く各分野へ応用されるものと思われる。測定装置は^{13}Cに限れば，すべてパルスFT NMR装置になろう。FTのスペクトルは緩和時間との兼合いから，測定条件が制約を受ける場合もあり，スペクトルの解釈には注意が必要である。また，常磁性物質を利用して，緩和時間を短くし，繰返し積算の時間を短縮する方法などが検討されており[4]，今後，FTの測定法をより一層容易に，しかもS/Nのよいスペクトルをうる方法の改良がなされるものと思われる。

■参考文献

1）Ernst, R.R.："Advances in Magnetic Resonance" Vol.2, Academic Press (1966)
Ernst, R.R., et al., Rev. Sci, Inst., 37, 93 (1966)
2．Farrar, T.C., et al.,"Pulse and Fourier Transform NMR" Academic Press (1971)
3）Lowe, I.J. & Norberg, R.E.：Phys. Rev., 107, 46 (1957)
4）O. Gansow, A. Burke, C. & EN, 15, 1972

新製品紹介

高圧定流量ポンプ—高速分析，高い再現性
波長可変流動光度計—高感度分析
635形 日立液体クロマトグラフ



このたび，日立では，新たに635形日立液体クロマトグラフを開発いたしました。

635形は，高圧定流量ポンプ，波長可変流動光度計により，高速分析，高感度分析を実現すると共に，豊富なカラム充填剤により新しい応用分野をひらくことができます。

■特　長

1．高圧定流量ポンプ

- 高圧ポンプ（最高500kg/cm²）を採用していますから，小粒径の充填剤も使用でき，従って高速分析が可能です。
- ダンパなどの袋小路は全くなく，デッドボリュームが極めて小さいので，溶離液の交換が迅速に行えます。
- 連続吸入，連続吐出のポンプですから無限量の溶離液の供給ができます。
- 定流量方式ですから極めて再現性の高いデータが得られます。
- 圧力表示は信頼性の高い圧力トランスジューサを用いています。

2．検出器—波長可変流動光度計

- 波長可変ですから吸収極大の波長でモニタでき，感度の高い分析が可能です。
- 0.02吸光度フルスケールまでスケール拡大ができます。
- 吸光度リニアです。

3．豊富なカラム充填剤

- 多孔性充填剤を用いていますから表面積が大きく，比較的多量の試料でもオーバーロードになりません。
- 全て球形の充填剤ですから理論段数が高く，また容易にカラムに充填できます。

4．多目的に応じたカラム配置

- 短いカラムから長いカラムまで，目的に応じて自由にカラムの取付けが可能です。

5．グラジエント溶離法が容易

- ポンプ内の容積が極めて小さいので，低圧式のグラジエント装置を簡単に接続できます。

U.D.C. 543.422.5/.6:535.243.25

808形日立2光束複分光光度計の応用例

遠山恵夫* 杉浦良夫* 小森律夫* 渡辺 寔*

1. はじめに

機器分析のなかで主要な地位を占める自記分光光度計は，近年研究内容の多角化，多様化に伴い，その性能向上はもちろんのこと，機能面にも種々の工夫が必要とされるようになってきた。

例えば，身近な問題として，測定者が常時使用する試料室は，伝統的な自記分光光度計のスタイルから見て“暗箱”であり，したがって高さと底とに制約され，かつ視野からしゃ断される。

このほど，われわれは従来の概念を破って試料室を開放ととし，白昼曝光下で測定できる世界初の画期的な808形 日立2光束複分光光度計（以下「808形」という）を製品化した。

紫外域と可視域の測定は，使用光源の関係から，従来は手動で切換える装置が一般的であった。808形は光源を自動切換かつ連続記録としたので，これにより紫外可視吸収スペクトルは名実ともに自動連結記録となった。

本報文ではこれらの機能を実際の試料を用いて測定した結果を示し，あわせて他の諸機能について述べる。

2. 開発の要点

808形は現代の多彩な測定対象物にアプローチするため，試料室に主眼を置き，一般の分光光度計に比べて次の諸点に改良を加えた。

(1) 試料室を開放形とした。このため“天井”と“底”に制限がなく，また対照側と試料側ビーム間隔は180mmとした。このように試料室が広いので，付随する大形器具の仮設や各種自作の付属装置が容易に装着でき，かつ肉眼観察下で測定ができる。

(2) 紫外可視吸収スペクトルが全自動記録できる。光源切換え忘れがなく，操作性が一段と向上した。

(3) グレーティングープリズム複分光方式を採用した。迷光が少なく，特に紫外域ではその性能を発揮し，濃度－吸光度の関係は，吸光度5程度まで直線性を維持している。

(4) リピートスキャンを内蔵としたので，(2) と相まって紫外可視両域にまたがる吸収スペクトルの繰返し記録が可能となった。

(5) 零用サプレッション回路を内蔵としたので，部分拡大が可能となり，精密分析ができる。

(6) 濃度直示回路と測光スケールとの組合せにより，吸光度表示に多様性をもたした。

などである。

* 日立製作所 那珂工場

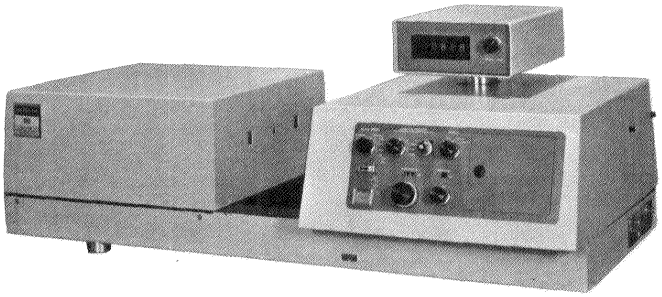


図1 808形 日立2光束複分光光度計

3. 装置の概要

本装置は，波長範囲 190～850nm で使用される2光束複分光光度計である。図1に本装置の外観を示すが，2つの分光器の間が試料室である。試料室は写真で見るように測定中にも蓋を必要としない完全開放の露出形となっている。試料室の幅は200mmで，対照側と試料側の光束間隔は 180mmであるが，底板は取外し可能で，天井および前後方向は無制限である。図2は試料室に10mm 角セルを設置した状態を示すもので，角セルの交換の際，試料室の蓋の開閉をする必要がなく，また，肉眼観察のもとで測定できるという一大利点を有する。図3はビーカ内溶液の pH を監視しながら吸収スペクトルが測定できることを示すが，試料室が大きいことの利点を生かし，従来試料室には持込み困難であった種々の試料やセルが簡単に持込めるのが大きな特長である。

図4は本装置の機能系統図を示したもので，光源から出た光は第1分光器で分光され，回転ミラーによって2つの

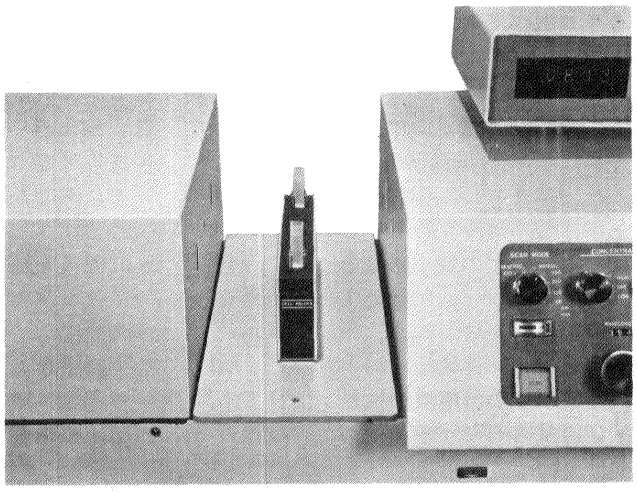


図2 10mm角セルを設置した試料室の状態

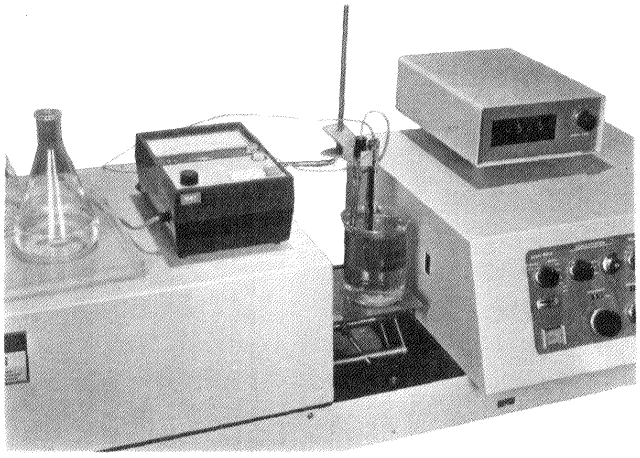


図3　試料室の使用状態

光束に分けられた後，試料室に導かれる。試料室に照射された単色光は，試料を透過したあと，第2分光器により再び1光束にされ，その後改めて分光されて検知器に入り，電気信号に変換される。この電気信号はプリアンプで矩形波にされ，信号側ホールド回路，対照側ホールド回路，零位ホールド回路で平滑化される。対照側ホールド回路の直流信号は高圧発生器を制御する（ダイノードフィードバック方式）。試料側ホールド回路の直流信号は，ベースライン補正器で光学的不平衡を取除いたあと，主増幅器で出力信号とされる。さらに，吸光度測定の場合は，この出力信号を対数変換回路で変換する。濃度直示をする場合は，対数変換された直流信号を拡大あるいは縮少して，希望の濃度比率に調整する。出力はディジタルパネルメータに表示されるほか，記録計用アナログ出力およびBCD 1248コードのディジタル信号がとり出せる。

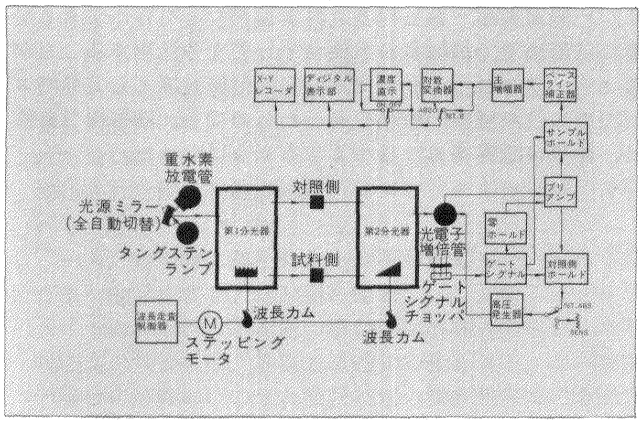


図4　機能系統図
分光器は，グレーティング・プリズムのダブルモノクロ方式で，光源は波長に連動して自動的に切換えられる。

波長走査用のモータとして，ステッピングモータ（パルスモータ）を用いているので，波長走査速度の切換はすべて電気回路によって行われ，歯車比の機械的切換は不要である。光源切換の場合，切換波長まで走査すると，まず波長送りが止まり（波長のスリップは全くない），光源を切換え，そののち自動的に走査が再開するが，その間の信号の乱れは除去される。リピートスキャンを行う場合は，繰返し測定したい波長幅を選択するだけでよく，操作が極めて簡単で，しかも繰返しの精度が非常に高くなっている。

出力信号には，X－Y記録計（特別付属装置）用の波長軸出力と測光値出力とがあり，ともにゼロシフトができる。吸光度測定および濃度直示の場合には，測光値のゼロシフトを“ゼロサプレッション”として使用することができる。ただし，ゼロシフトを行ってもディジタル表示値は変化しない。

4．測定例

4.1　紫外可視吸収スペクトル

クロム酸カリウム水溶液を用い，本装置の特長がある全自動両域記録を図5に示した。対照側吸収セルには120mg/ℓ（吸光度3相当），試料側吸収セルには160mg/ℓ（吸光度4相当）の濃度の溶液をそれぞれ入れ，差スペクトルを測定したものである。クロム酸カリウムの“かたち”をそこなわず正しく記録している。矢印のところがタングステンランプから重水素放電管の自動切換点で，切換後直に紫外吸収スペクトルが描かれていることがわかる。

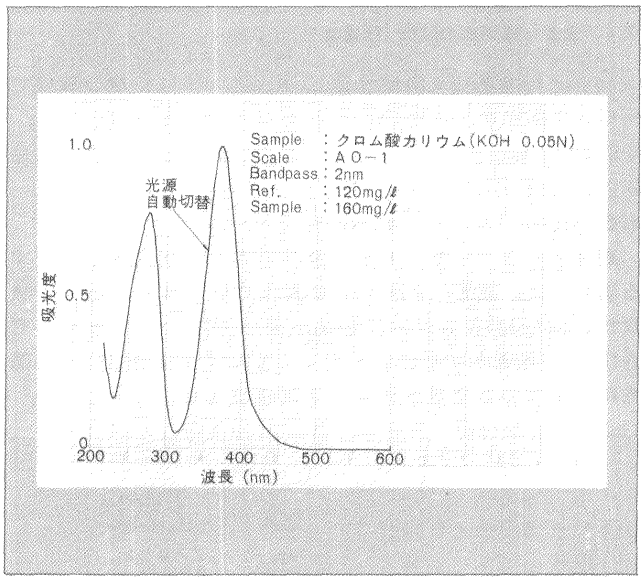


図5　クロム酸カリウムの紫外可視吸収スペクトル

また図6には，クロム酸カリウムの紫外域および近紫外域にある吸収ピークにおける濃度－吸光度の関係（検量線）を示した。対照液と試料液の吸光度差を逐次加算して延長した結果，吸光度5近くまで直線が維持されていることがわかる。これから高濃度液が信頼性高く測定し得ることが明らかである。図5および図6のいずれの場合も，試料室に外部光（室内天井灯）が照射しているが，その影響は認められない。

4.2　リピートスキャン

任意の波長間を繰返して記録できるので，反応過程の研究にリピートスキャンは有用である。808形はスキャン幅を4段階に選択できる。図7にはアスピリン水溶液の70℃

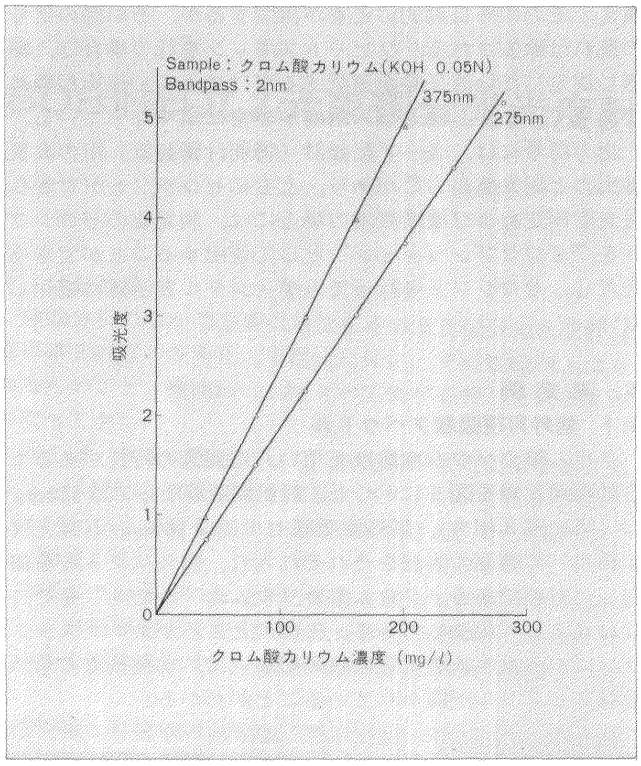


図6 濃度－吸光度の関係（検量線）

恒温下における加水分解を示した。アスピリンが分解してサリチル酸が生成する過程のスペクトルの変化がわかり，反応速度の新しい知見が得られる。なお，本データは6分置きの吸収スペクトルを記録したものである。

4.3 零用サプレッションレベルシフタ

高濃度の液で，かつあまり濃度差のない試料群を測定する場合には，読取り誤差のため精度が低下する。そこで吸収ピークを電気的に平行移動して吸光度0ライン近くまで近づけ，記録計の倍率を高くしてこの信号を増幅し，局部的に吸光度の変化量を拡大して記録できる。

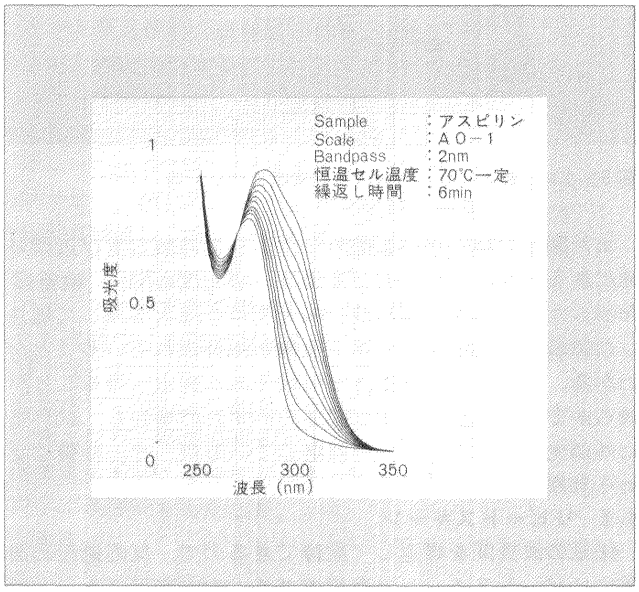


図7 アスピリン水溶液の加水分解

図8は，過マンガン酸カリウム水溶液を用い，高濃度液（吸光度2程度）の微小濃度変化を拡大したもので，精密分析の可能なことが判る。

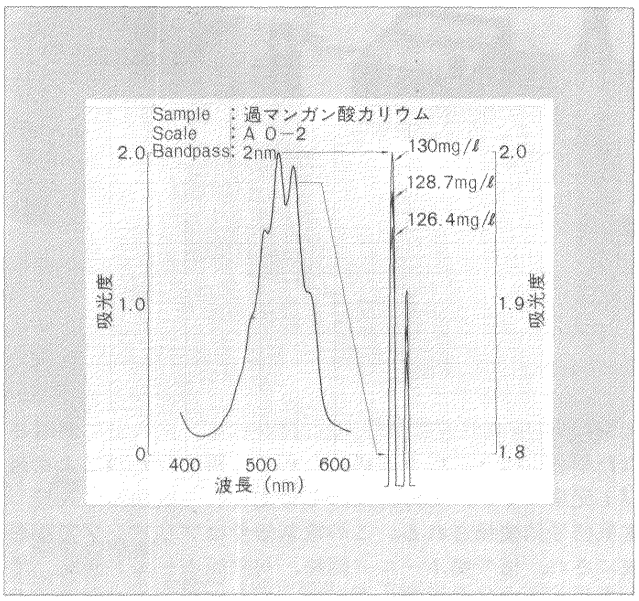


図8 過マンガン酸カリウム水溶液の部分拡大

5. おわりに

以上，808形のおもな特長，性能について述べ，実測例を示した。本装置は複分光方式を採用したが，そのねらいは試料室を完全開放にすることにある。したがって，従来困難とされてきた大きい試料の測定や，測光中に試料に直接手をふれることが可能になったことなどにより，分光光度計の新らしい応用分野が開かれるものと信じている。

808形は，主として大学および各種研究部門を対象とするが，測定者が，ある程度試料ホルダなどを自作できる分野には最適で，試料室を実験台として十分活用することができる。すなわち，従来は試料室の付属装置として専門メーカでなければ製作困難であったものでも，顧客側で自作し，簡単に設置することができるようになった。

U.D.C. 543.426:535.243.25

512形 日立分光けい光光度計の応用

広瀬 弘* 野上太郎* 塚田正道* 大西 靖*

1. はじめに

けい光分析法は高感度で選択性に優れた分析手段として物質の定性，定量分析に利用され，特に微量試料の分析には大きな威力を発揮している。しかし，高感度であるということは，一方においてはそれだけ溶媒などの影響も受け易いことであり，従来のシングルビーム方式の分光けい光光度計ではこの影響を除去することがむずかしい場合が多かった。また，高濃度試料に対しては，濃度消光などの問題があり，一般に高濃度試料は比色分析で，低濃度試料はけい光分析でというように，けい光分析と比色分析が併用されることが多く行われている。

以上のようなけい光分析の現状にかんがみ，日立では分光けい光光度計の機能性を高めるものとして，このほど512形 日立分光けい光光度計（以下「512形」という）を開発した。512形は分光けい光光度計にはじめてダブルビーム方式を採用したことにより，溶媒の放出するけい光の影響を補償したり，吸光度測定による比色分析もできるなど，優れた特長を多くもっている。本報文では512形の概要および応用について報告する。

2. 装置の概要について

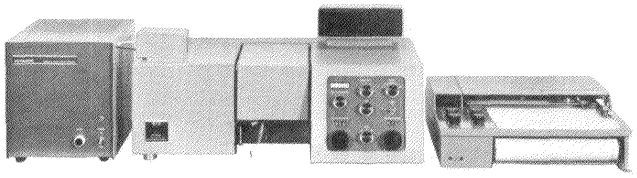
512形は前記のようにダブルビーム方式の採用による多機能性を特長とする分光けい光光度計である。図1にそのブロックダイアグラムを示す。

光源を出た光は励起側分光器によって単色光となり，チョッパミラーによって試料側と対照側に交互に導かれる。

試料側に入射した光は試料を照射し励起する。この励起された試料の放射するけい光は，けい光側分光器で分光された後にホトマルチプライヤで検出されて電気信号となり，増幅された後に記録計あるいはディジタル表示部に表示される。

一方，対照側に導かれた光は各測光モードに応じてさまざまな働きをする。比測定の場合には，直接ホトマルチプライヤに導かれ，差測定の場合には溶媒を励起し，また吸収測定の場合には，溶媒を透過する光となる。この差測定の場合の溶媒のけい光と吸収測定の場合の溶媒の透過光とは，格子ミラーと拡散板によってけい光側分光器に導かれ，分光された後にホトマルチプライヤによって検出される。

本装置は5種類の測光モードを備えているが，大きく分類すると，けい光測定と吸収測定の2つになる。けい光測定の機能としては，従来の分光けい光光度計に見られるENERGY，RATIOの2つのモードのほかに，溶媒の放出するけい光を差し引くことのできるSUBTRACTIONモードがあり，200～900nmにわたる広い波長範囲でのけい光測定が可能である。一方，吸収測定の機能としては，透過率を測定する％Tモード，吸光度を測定できるAB－SORBANCEモードの2つがあり，250～640nmでの測定が可能である。以下，各モードについて詳しく述べる。



512形 日立分光けい光光度計

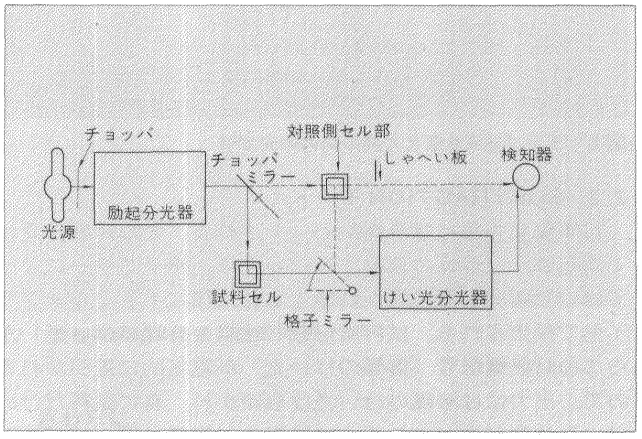


図1 ブロックダイアグラム

2.1 ENERGYモード

対照側光路を用いずに試料の放射するけい光だけを分光して検出するので，試料のけい光強度がそのまま出力に表示される。光源の安定性が優れているので，通常の測定は本モードで十分測定できる。極微量の試料を測定したい場合には，本モードでチョッパを止めるいわゆる直流法を用いれば，高感度の測定を行うことができる。

2.2 RATIOモード

対照側セル部に拡散板をセットし，ここで拡散された光の一部を直接ホトマルチプライヤに導いている。この出力でホトマルチプライヤの高圧印加電圧をコントロールしているので，光源の明かるさが変動しても，その変動は自動的に補償され，非常に安定度の高い測定ができる。長時間の安定性を必要とする場合などに有効である。

図2はキセノンランプ電流を6～8A変化させたときの出力の変化をRATIOとENERGYの両モードで示したものである（実際にはキセノンランプは定電流点灯している

* 日立製作所 那珂工場

ので，ENERGY モードでもこれほど変動することはない)。RATIO モードでは，光源の明かるさの変動がきれいに補償されていることが理解できる。また，本モードで拡散板の代りに光量子計を用いると，光源のスペクトル分布と励起側分光器の装置関数を補正した真の励起スペクトルに近いデータを得ることができる。

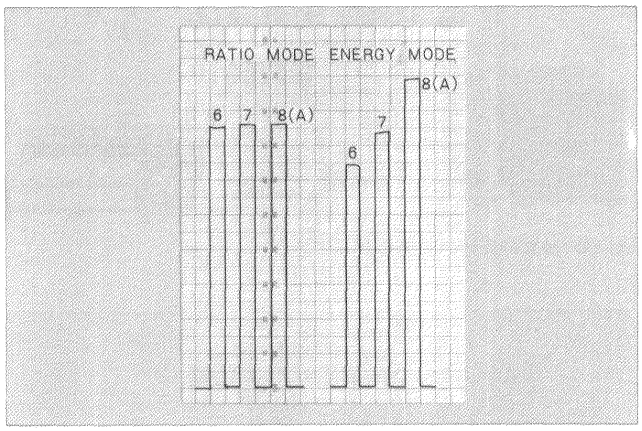


図2　ランプ電流を変えた時の出力の安定性

2.3　SUBTRACTION モード

対照側セル部には溶媒がセットされる。光の照射を受けて励起された溶媒の放射するけい光は，格子ミラーによってけい光側分光器に導かれ分光された後にホトマルチプライヤで検出される。試料側信号（試料と溶媒のけい光）からこの対照側信号（溶媒のけい光）が電気的に差引かれるので，出力には溶媒のけい光は取除かれ，真に試料だけのけい光強度が表示される。試料側と対照側に同一試料をセットして，その差測定を行った例を**図3**に示す。試料には2.5ppm硫酸キニーネを用いた。350nm で励起し，けい光波長をスキャンして観測している。ENEGY モードでは450 nm にピークをもつスペクトルを示すのに対し，本モードでは同じ強さの信号の差をとっているために，出力は零ラインの近くを走っている。

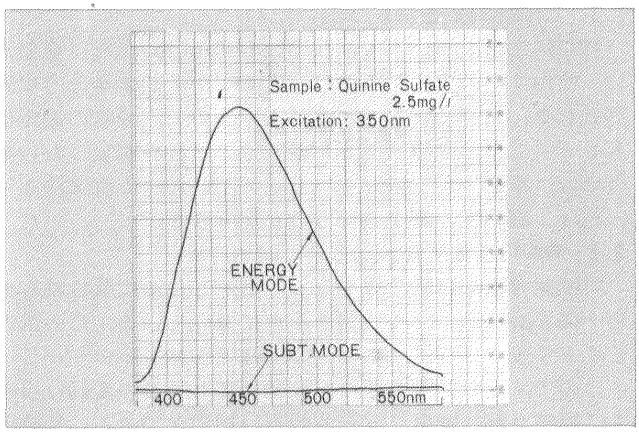


図3　同一試料による差測定

2.4　%T および ABSORBANCE モード

試料セル位置および対照側セル位置にそれぞれ拡散板をセットし，その後の光路中にそれぞれ試料および溶媒をセットする。%T モードでは，両透過光の比をとることにより試料の透過率を求めることができ，また，ABSORBANCE モードでは，透過率を LOG 変換して吸光度を求めることができる。この場合，励起，けい光の両分光器は同じ波長で同時スキャンして測定するのでダブルビーム，ダブルモノクロ方式となり，迷光の少ない測定ができる。さらに，試料は2つの分光器の中間に入るので，けい光性の試料であってもけい光の影響を受けずに吸収測定することができる。また，光源にキセノンランプを用いているために，紫外から可視域にわたって，光源を切換えることなしに連続してスペクトルを記録することができる。

3．測 定 例

3.1　低濃度硫酸キニーネのけい光スペクトル

低濃度硫酸キニーネのけい光スペクトルを**図4**に示す。本測定は装置の検出限界の確認を目的としたものであり，試料は硫酸キニーネ 1，0.1，0.05ppb およびブランクで，いずれも測定の直前に作成したものである。装置は ENERGY モードでチョッパをとめたいわゆる直流モードである。励起波長は350nm で，けい光波長は 400～600nm をスキャンしている。スリット幅は励起側，けい光側ともに10 nm である。0.1 および 0.05ppb の試料においてもブランク信号との差は明らかであり，硫酸キニーネがきれいに検出されている。なお，400nm 付近で振り切れているピークは溶媒のラマン散乱光によるものである。

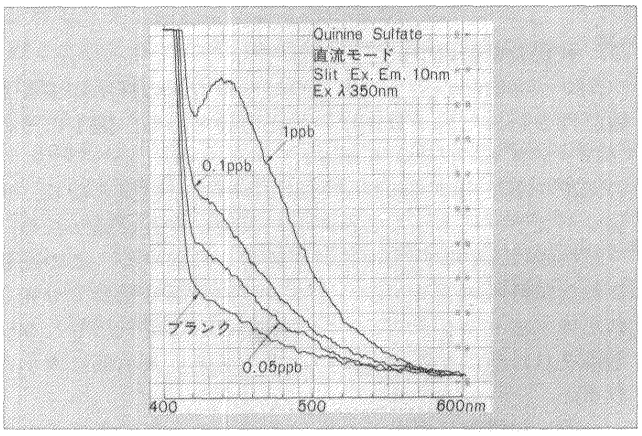


図4　低濃度硫酸キニーネのけい光スペクトル

3.2　リボフラビンの励起スペクトル

リボフラビンの励起スペクトルを**図5**に示す。試料にはリボフラビンの10ppm 水溶液を用いた。図中実線で示したスペクトルは ENERGY モードによって測定したものである。励起波長は 260～520nm をスキャンし，スリット幅は 3nm，一方，けい光波長は 550nm で，スリット幅 20 nm である。波長 460nm 付近にはキセノンランプのスペクトルの影響を受けて複雑な形状のピークが現われている。また，図中に破線で示したスペクトルは同じ試料を RATIO モードで測定したものである。分光器の条件は前と同じであるが，対照側セル部には拡散板の代りに光量子計としてローダミ

ンBを用いている。ENERGYモードのスペクトルと比較すると，460nm付近のキセノンランプによるピークが消え，光源の波長特性による影響がきれいに補正されていることがわかる。また，次に述べる吸収スペクトル(**図6**)に非常に似た形状をしており，真の励起スペクトルに近いものということができる。

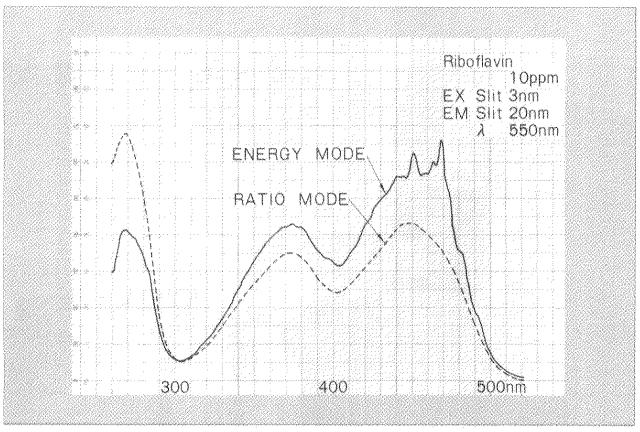


図5 リボフラビンの励起スペクトル

3.3 リボフラビンの吸収スペクトル

リボフラビンの吸収スペクトルは紫外から可視にかけてなだらかに連続した構造を持っている。**図6**に測定した例を示す。試料は10ppm水溶液で，分光器は励起側，けい光側を同一波長で同時スキャンし，スリット幅は励起側10nmけい光側20nmである。このように，紫外から可視にわたるスペクトルを連続して記録することができるのは，光源にキセノンランプを用いたためである。また，一般に真の励起スペクトルと吸収スペクトルとは同じ形状を示すものであり，励起スペクトルに吸収スペクトルを対応させることは，ときとして非常に有効である。

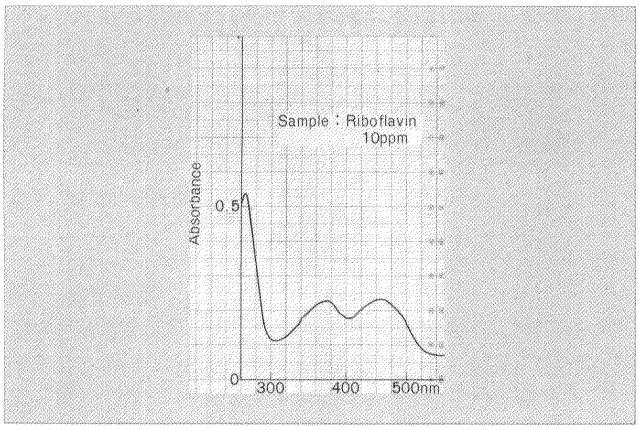


図6 リボフラビンの吸収スペクトル

3.4 混合試料の差スペクトル

ベンゾ(ghi)ペリレンとベンゾ(k)フルオランセンとは，ともに300nm付近の光を吸収して430nm付近にけい光を放射する。これら2つの混合試料からベンゾ(k)フルオランセンのけい光を差引き，SUBTRACTIONモードの効果を示したのが**図7**である。試料にはベンゾ(ghi)ペリレン1ppmとベンゾ(k)フルオランセン0.2ppmの混合溶液を用い，対照側にはベンゾ(k)フルオランセンをセットした。図中，実線および1点鎖線で示したのはそれぞれ混合試料とベンゾ(k)フルオランセンのENERGYモードによるけい光スペクトルであり，2点鎖線で示したものがSUBTRACTIONモードによって記録したベンゾ(ghi)ペリレンのけい光スペクトルである。ここでは混合試料を用いて差測定の効果を示したが，溶媒が試料と同じ励起，けい光波長をもつような場合であっても，同じように溶媒のけい光を取除くことができる。

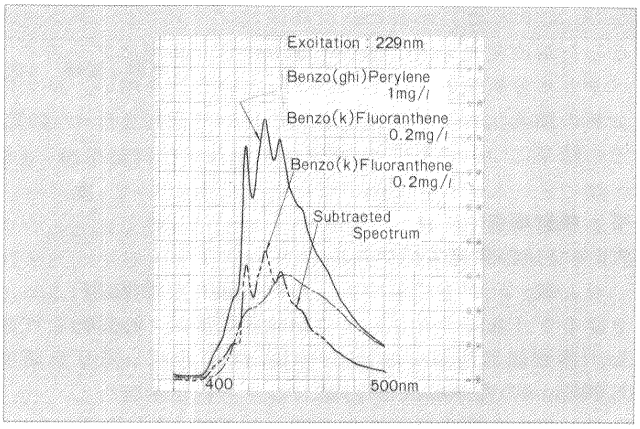


図7 混合試料による差測定の効果

4. おわりに

512形について，その概要と応用例について述べた。512形はダブルビーム方式の採用により，従来の分光けい光光度計に溶媒のけい光補正と吸収測定の機能を付け加えることに成功したものである。溶媒のけい光補正の機能は，従来けい光性であったためにけい光分析に使用できなかった溶媒にも溶媒選択の自由度を広げ，吸収測定の機能は分光けい光光度計の利用分野をさらに拡大するものといえよう。本装置がユーザーの手によってユニークな分光けい光光度計として活発に利用され，けい光分析法の普及に多大の貢献をなすことを期待するものである。

U.D.C. 543.423.6:546.18.062

300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置によるリンの分析

山田英雄* 松平俊次*

1. 緒　言

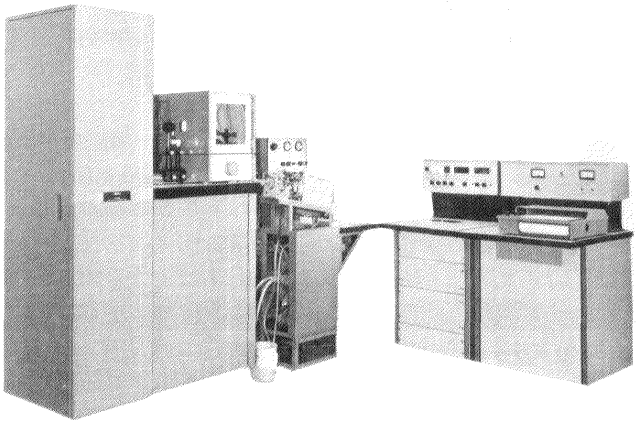
リンの分析は，発光分析，手分析いずれを用いてもそれぞれに問題があり，精度のよい結果を得ることは容易ではない。このほど，われわれは高周波プラズマトーチを光源とした溶液発光方式に基づく300形日立高周波プラズマスペクトル分析装置（以下「300形」という）を用い，リンの分析の簡素化および迅速化を図る目的で検討を行ったので，その結果について述べる。

2. 検討項目

2.1 リンの発光スペクトル

リン酸-2-アンモニウム（市販特級）を標準試料とし，シリカゲル入りデシケータで24時間乾燥後，0.426gを秤取し，蒸留水で溶解した後さらに正確に希釈してリン濃度1,000ppmの標準溶液を作成した。

リンの主な発光スペクトル線としては，NBS (National Bureau of Standards, Dpt. Commerce, U. S. A.) やMIT (Massachusetts Institute of Technology) の波長表によると，213.547，213.620，214.911，215.295，215.408，253.401，253.565，255.328，255.493nm（いずれも中性線）などがある。先に調整したリン濃度1,000ppmの標準溶液をさらに希釈して50ppmの濃度とし，これを用いて上記各スペクトル線の発光強度を測定した。この測定には，波長走査（0.5nm/s）を行い，ビジグラフに記録した。**図1**にそのスペクトルを示す。



300形 日立高周波プラズマスペクトル分析装置

発光強度が最も大きいスペクトル線は213.620nmであり，次いで214.911，253.565，255.328，253.401，255.493nmの順となる。213.620nmと214.911nmとの発光強度比は1：0.6である。発光スペクトル線213.620nmの近傍には，亜鉛の発光スペクトル線213.856nm（中性線）と銅の発光スペクトル線213.596nm（イオン線）が存在する。このため，亜鉛か銅が多量に共存する試料を分析する場合には，他の発光スペクトル線で分析しなくてはならない。214.911nmのスペクトル線の近傍には亜鉛のスペクトル線はないが，銅のスペクトル線214.897nm（イオン線）がある。253.565nmのスペクトル線の近傍に銅のスペクトル線はない。

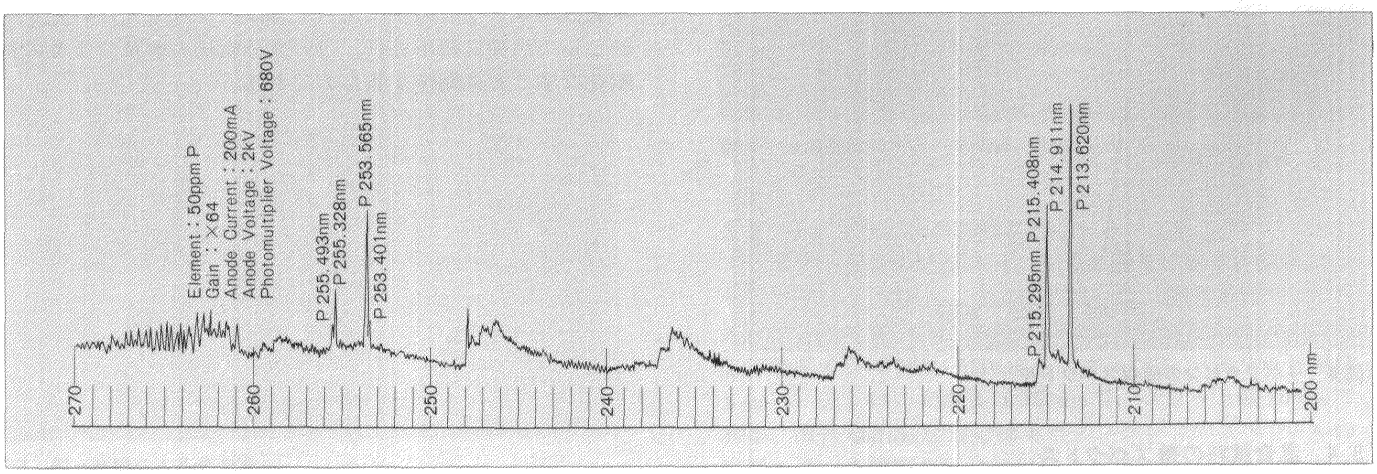


図1　リンの各発光スペクトル

* 日立製作所 那珂工場 応用技術部

2.2 リンの検量線

リン酸-2-アンモニウムを標準試料としてリンの標準溶液列（0, 5, 10, 20, 30ppm）を作り，最も発光強度の大きいスペクトル線213.620nmにおいて各標準溶液の発光強度を測定し，検量線を作成した。**図2**はその結果であり，検量線はよい直線性を示している。このことから，300形によりリンの分析が可能なことがわかる。

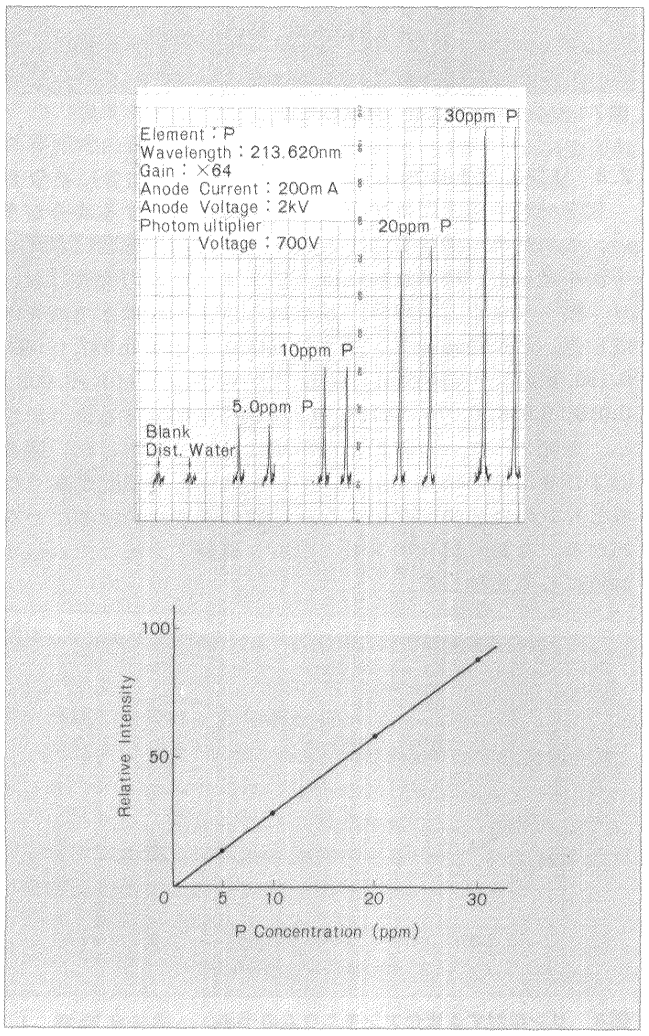


図2 リンの検量線

2.3 検出限界

リン濃度20ppmの標準溶液の発光強度を213.620nmのスペクトル線で測定し，検出限界を求めた。測定の結果，レコーダの目盛で59目の発光強度があり，このときのベースラインのノイズは2目であるので、$S/N=2$の場合の検出限界は1.4ppmと算出される。

2.4 繰返し精度（標準偏差）

リン濃度20ppmの標準溶液の発光強度を213.620nmのスペクトル線で連続10回繰返して記録した結果を**図3**に示す。これより標準偏差（C.V.%）を計算によって求めると1%となる。

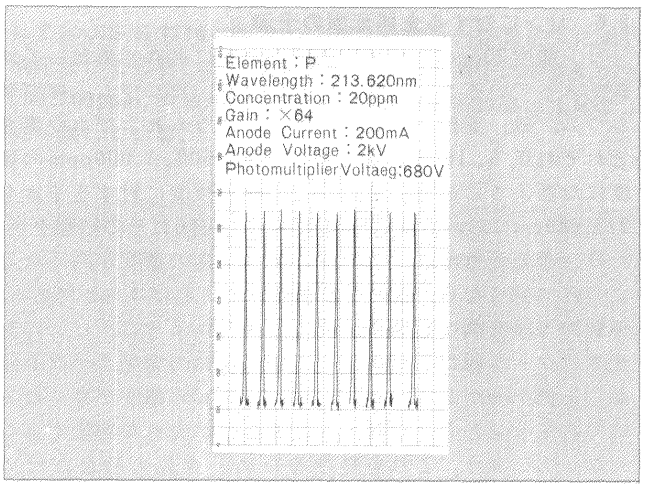


図3 繰返し精度

2.5 標準試料による感度の相違

リン酸-2-アンモニウム，リン酸ナトリウム，リン酸カリウム，リン酸-2-カルシウム（いずれも市販特級）をそれぞれ，シリカゲル入りデシケータで24時間乾燥後，0.426，0.503，0.439，0.555g秤取し，リン酸-2-カルシウムだけは，1N塩酸5mlで溶解・他は，蒸留水で溶解して全量を正確に100mlとし，リン濃度1,000ppmの標準溶液を作成した。この標準溶液をさらに蒸留水で希釈し，リン濃度20ppmの標準溶液を作成し，213.620nmにおける各溶液の発光強度を測定して，標準試料による感度の相違について調べた。**図4**にその結果を示す。

リン酸-2-アンモニウムを標準試料として作成した標準溶液が最も感度が高く，次いでリン酸ナトリウム，リン酸カリウム，リン酸-2-カルシウムの順となり，それぞれの発光強度比1：0.8：0.8：0.6を得た。この原因は，リンに対してカルシウムの負の干渉が大きいためではないかと考える。このことは次の項の実験でも裏書される。なお，JISの吸光光度法では，標準試料にリン酸カリウムを指定しているが，今回の実験にはリン酸-2-アンモニウムを標準試料とした。

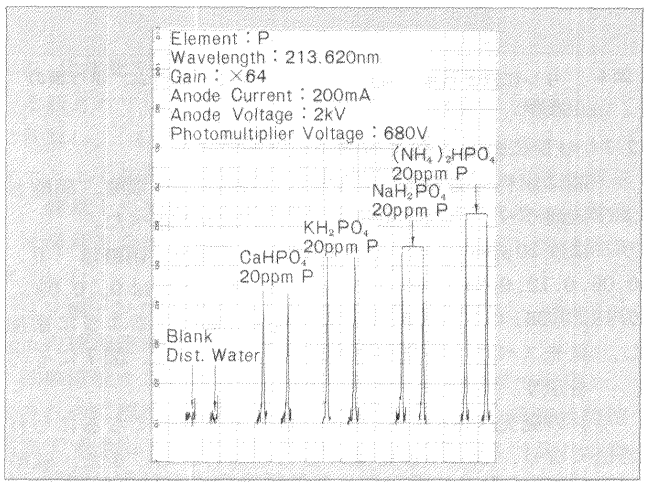


図4 標準試料による感度の相違

2.6 リンに対する金属元素の干渉

リン濃度20ppmの標準溶液に，一般に共存元素として比較的入っていることの多いナトリウム，カリウム，マグネシウム，鉄，亜鉛，ケイ素，アルミニウムおよびホウ素をそれぞれ0，5，10，20，50，100，200，500，1,000ppmの濃度になるように添加して，リンの発光強度に対する干渉を213.620nmにおいて調べた。**図5**および**図6**にその結果を示す。リンの発光強度は，共存する金属元素の濃度が高くなるにつれて低くなり，負の干渉を受けることは明らかである。亜鉛の干渉を調べる場合，前にも述べたように，リンの発光スペクトル線213.620nmの近傍に亜鉛の発光スペクトル線213.856nmがあるため，添加した亜鉛の濃度が高くなるにつれてリンのスペクトルへの重なりが大きく測定できなくなってしまう。これを避けるため，亜鉛の場合だけは253.565nmのスペクトル線で測定した。

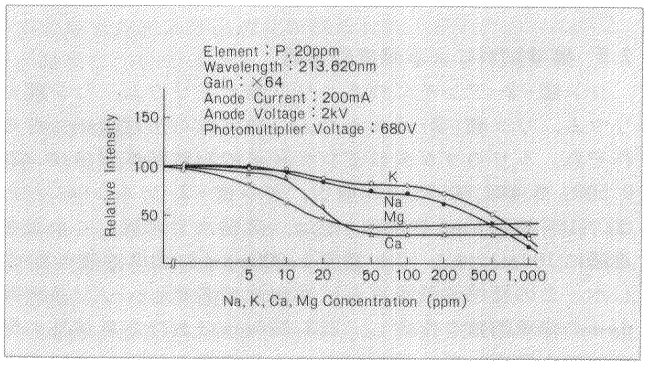


図5 リンに対するナトリウム，カリウム，カルシウム，マグネシウムの干渉

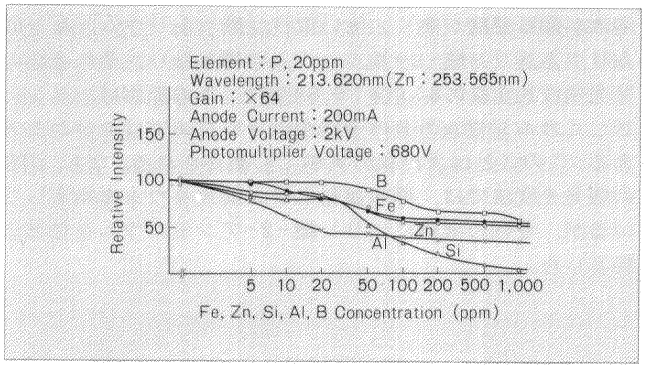


図6 リンに対する鉄，亜鉛，ケイ素，アルミニウム，ホウ素の干渉

2.7 リンに対する酸の干渉

一般に試料を溶解するのに用いられている塩酸，硝酸および硫酸がリンの発光強度に与える干渉を調べた。

リン濃度20ppmの標準溶液を作成し，塩酸と硝酸は 0，0.06，0.12，0.24，0.60，1.2，1.8，3.0N，硫酸は0，0.09，0.18，0.36，0.72，1.8，3.6Nの濃度で共存するように添加し，発光スペクトル線213.620nmで測定した。**図7**にそのを示す。

リンの発光強度は，共存する酸の濃度が高くなるにつれて低くなり，負の干渉を受けることがわかる。また，硫酸の干渉が最も大きく，ついで硝酸，塩酸の順となる。

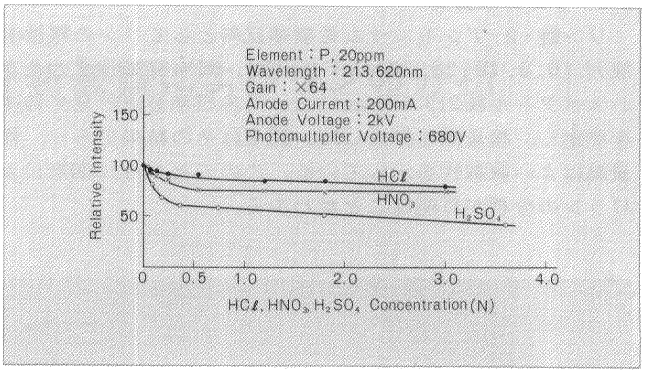


図7 リンに対する塩酸，硝酸の干渉

2.8 リンに対するアンモニウム塩の干渉

化学肥料や排水にはアンモニウム塩が共存する場合が多い。このため，アンモニウム塩がリンの発光強度に与える干渉を調べた。標準試料には，アンモニウムの共存しないリン酸ナトリウムを用い，リン濃度20ppmの標準溶液を作成した。これに塩化アンモニウムは0, 0.019, 0.037, 0.093, 0.186, 0.373, 0.934 Mol，硫酸アンモニウムは0，0.008，0.015，0.038, 0.076，0.151，0.378 Molで共存するよう添加し，発光スペクトル線213.620nmにおいて測定した。**図8**および**9**にその結果を示す。アンモニウムの濃度が高くなるとリンの発光強度が低くなり，負の干渉を受けることがわかる。なお，塩化アンモニウムと硫酸アンモニウムは水溶液にして添加した。

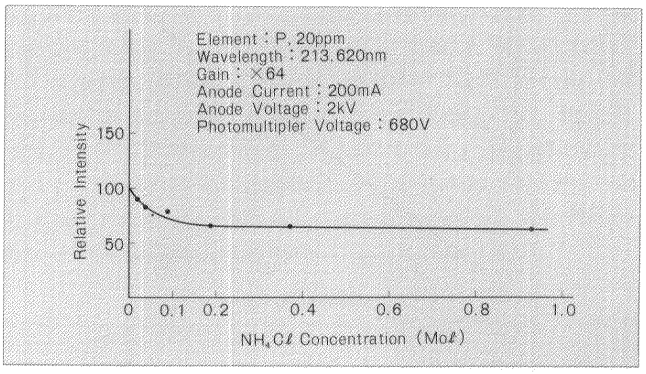


図8 リンに対する塩化アンモニウムの干渉

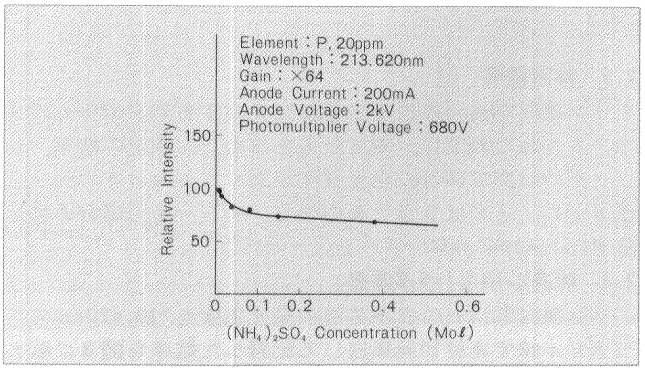


図9 リンに対する硫酸アンモニウムの干渉

2.9 リンのプラズマトーチ内での横方向の発光強度分布

リン濃度50ppmの標準溶液を用い，プラズマトーチを横方向に移動して発光強度の分布を測定した。**図10**にその結果を示す。

リンはトーチの中心部（white luminous core）より外側（inner white mantel 付近）で発光していることがわかる。これは，リンの発光スペクトル線213.620nmが中性線のため，比較的温度の低い外側寄りの部分で発光しているためと考える。しかし，ナトリウムやカルシウムが共存すると最強発光は中心部に移る。これは，ナトリウムやカルシウムがトーチに導入されると，これら金属によってトーチ内の温度が下がるためではないかと考える。したがって，共存元素の量が多い場合には，トーチ内でのリンの発光強度分布が変化するので，注意を要することがわかる。

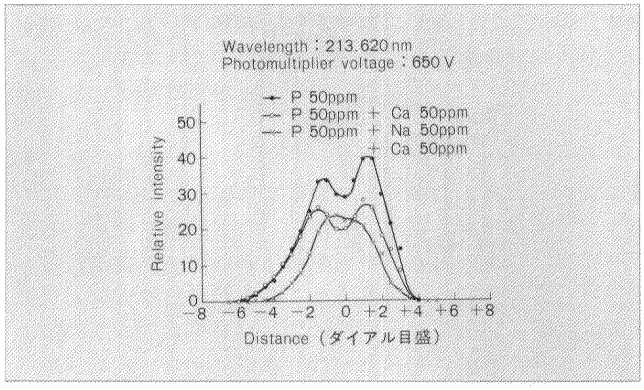


図10 リンのプラズマトーチ内での横方向の発光強度分布

3．実試料中のリンの定量分析

上記諸実験により，リンの発光強度は共存する金属元素，酸およびアンモニウム塩の干渉を受けることが判明した。このことから，検量線を作る標準溶液にも，被分析試料と同一濃度で金属元素や酸を共存させないと，検量線法によって定量分析するのは実際上困難であると判断される。このため，原子吸光分析法などで用いられている標準添加法で分析を行うことにした。

3.1 家庭用洗剤の分析

市販されているA社の家庭用洗剤0.50gを秤取し，蒸留水に溶解して全量を50mlとし，これを試験溶液とした。

リン酸-2-アンモニウムを標準試料として，リン濃度100ppmの標準溶液を作成した。

試験溶液を20mlメスフラスコ3本に0.4mlずつ分取し，おのおのに標準溶液0，2.0，4.0mlを添加し，蒸留水で標線まで希釈した。各溶液の発光強度を発光スペクトル線213.620nmで蒸留水を対照として測定し，リンの含有量を求めた。試験溶液は1/50に希釈されたことになり，また添加したリンの標準濃度は0，10，20ppmになる。**図11**にその結果を示す。

各溶液の発光強度をプロットするとよい直線性を示すので，この標準添加法は有効な手段と考える。定量値は5.25%（52,500ppm）となった。この値に対するクロスチェックとして，**JIS G 1214**（鉄および鋼中のリンの定量法）に準じ滴定法にて分析した。試料を酸分解して測定の結果5.07%（50,700ppm）の値が得られた。双方の分析結果は比較的よく一致している。

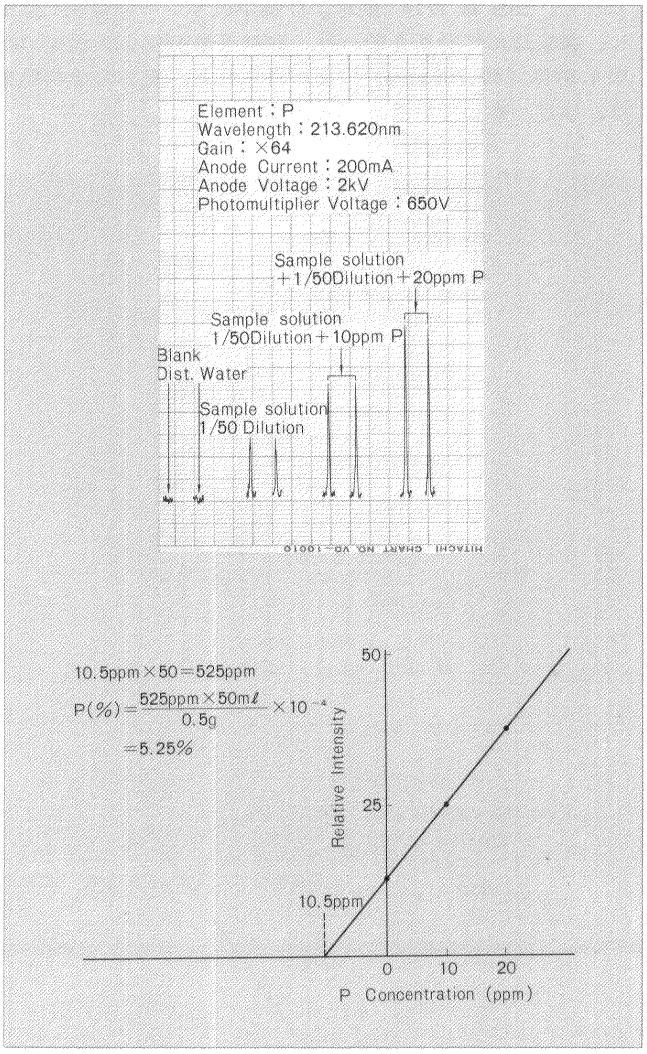


図11 洗剤中のリンの定量分析

3.2 化学肥料の分析

市販されているB社の化学肥料2.00gをビーカ（200ml）に秤取し，（1＋1）塩酸30mlを加え，約200℃のホットプレート上で加熱分解した後放置冷却した。この溶液を濾過し，濾紙上の残査は（1＋99）温塩酸数mlで洗浄して濾液と洗浄液を合せ，蒸留水で正確に100mlに希釈して試験溶液とした。

リン酸-2-アンモニウムを標準試料として，リン濃度100ppmの標準溶液を作成した。

試験溶液を20mlメスフラスコ3本に0.4mlずつ分取し，おのおのに標準溶液0，4.0，8.0mlを添加し，蒸留水で標線まで希釈した。各溶液の発光強度を発光スペクトル線213.620nmで溶液中の塩酸濃度とほぼ同じ0.05N塩酸を対照として測定し，リンの含有量を求めた。試験溶液は1/50に

希釈されたことになり，また添加したリンの標準濃度液は0，20，40ppmになる。図12にその結果を示す。

各溶液の発光強度をプロットするとよい直線性を示すので，この標準添加法は有効な手段と考える。定量値は3.63%（36,300ppm）である。この値に対するクロスチェックとして，JIS G 1214（鉄および鋼中のリンの定量法）に準じ，滴定法にて分析を行った。試料を酸分解して測定の結果4.07%（40,700ppm）の値が得られた。双方の分析結果は，ほぼ一致している。

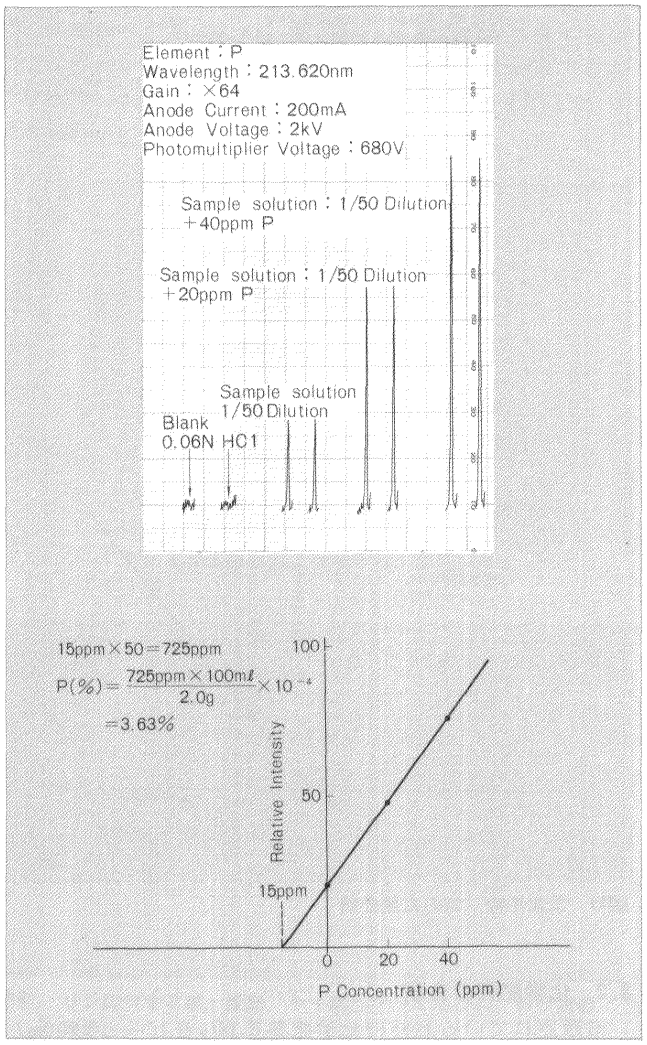


図12 肥料中のリンの定量分析

3.3 排水の分析

リン酸-2-アンモニウムを標準試料として，リン濃度100ppmの標準溶液を作成した。

浮遊物および沈澱物を濾別した排水を20mlメスフラスコ3本に10mlずつ分取し，おのおのに標準溶液0，4.0，8.0mlを添加し，蒸留水で標線まで希釈した。各溶液の発光強度を発光スペクトル線213.620nmで蒸留水を対照として測定し，リンの含有量を求めた。排水は½に希釈されたことになり，また添加したリンの標準液濃度は0，20，40ppmになる。図13にその結果を示す。

各溶液の発光強度をプロットするとこれらはよい直線性を示すので，この標準添加法は有効な手段と考える。定量値は16.0ppmである。この値に対するクロスチェックとして，JIS K 0101（工業用水試験方法）に準じ，吸光光度法にて分析を行った。排水を酸処理して測定の結果16.8ppmの値が得られた。双方の分析結果はよく一致している。

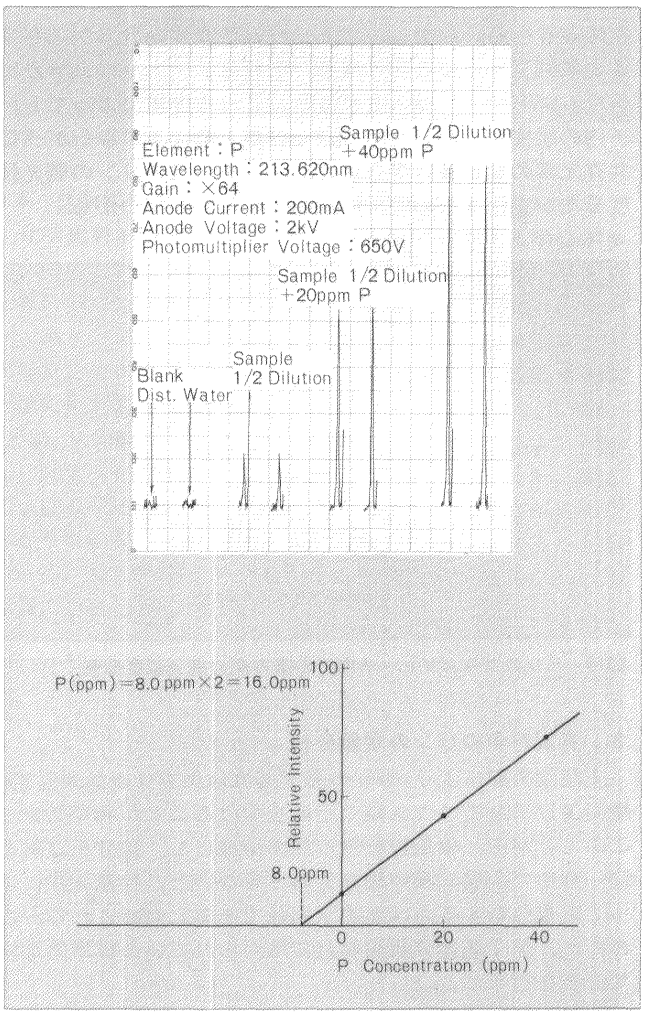


図13 排水中のリンの定量分析

3.4 果樹葉の分析

米国NBSの果樹葉の標準試料（Standard Reference Material 1571, Orchard Leaves）を用いた。果樹葉を90℃で24時間乾燥後0.420gをコニカルビーカ（200ml）に秤取し，硝酸（市販特級）30mlを加え，約200℃のホットプレート上で加熱し，シロップ状になるまで加熱を続けて大部分の有機物を分解した。シロップ状になった試料溶液が淡黄色で透明になるまで約10mlの硝酸を加え，加熱蒸発を繰返えした。冷却後，蒸留水を加え50mlメスフラスコに移し，蒸留水で標線まで希釈して試験溶液とした。

また，試料の溶解に用いた硝酸のみを同量取って同一処理を行い，50mlに希釈して空試験溶液を作成した。

試験溶液を10mlメスフラスコ3本に5mlずつ分取し，お

のおのに，リン酸-2-アンモニウムを標準試料として作成したリン濃度1,000ppmの標準溶液0，0.2，0.4ml を添加し，蒸留水で標線まで希釈した。各溶液の発光強度を空試験溶液を対照として測定し，リンの含有量を求めた。試験溶液は½に希釈されたことになり，また添加した標準溶液濃度は0，20，40ppmになる。図14にその結果を示す。

各溶液の発光強度をプロットすると，これらは良い直線性を示すので，この標準添加法は有効な手段と考える。定量値は0.214%（2,140ppm）となり，吸光光度法や滴定法などによる定量値の平均としてNBSの表示している値0.21±0.001%と非常によく一致している。

以上，実試料について分析した結果，標準添加法を用いて定量分析を行えば，よい精度が得られることが判明した。

排水などの水溶液は前処理を必要とせず，また固体試料は酸などによって溶解して水溶液にするだけで，吸光光度法や滴定法のように複雑な操作もなく，簡単かつ迅速に分析することができる。

4．結　言

300形を用い，高周波プラズマトーチによるリンの機器分析法について検討を行った結果，共存元素や酸などの干渉を受けるにもかかわらず標準添加法を用いることによって精度よく定量分析できることが判明した。しかも，試料を溶解するという操作だけで分析ができるので，吸光光度法や滴定法などより，はるかに分析時間を短縮することができ，リンの分析上有利であるということができる。

終りに，試料をご提供いただいた東京工業試験所花村博士に深く感謝致します。

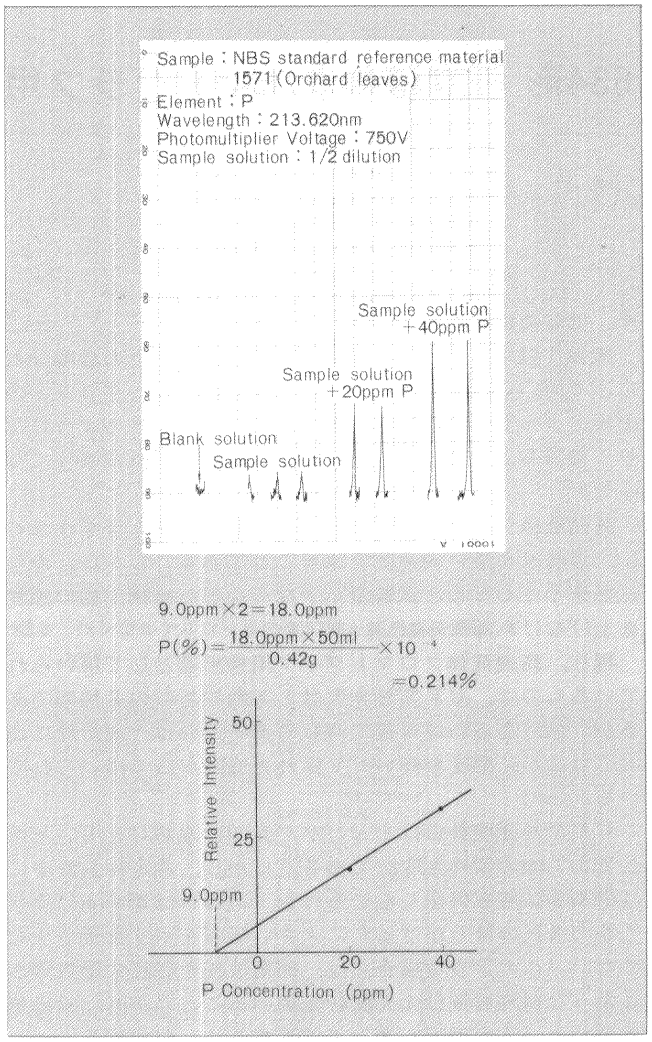
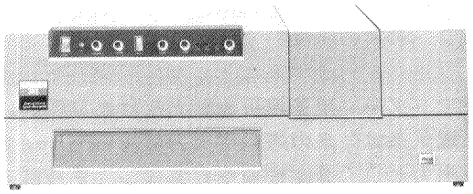


図14　果樹葉中のリンの定量分析

新製品紹介

X-Yレコーダによる記録方式 4方向開放の大きな試料室 345形 日立赤外分光光度計



このたび，日立では，新たに345形日立赤外分光光度計を開発いたしました。345形は4,000～200cm⁻¹の広波数域をカバーし，4方向開放の大きな試料室，X-Yレコーダによる記録方式，パルスモータによる波数送り制御など新しい機能を備えた新鋭機で，研究用はもちろん，物質の検定，不純物の検出定性，定量分析，公害計測など幅広い分野でご利用いただくことができます。

■特　長

1．試料室は4方向開放，光路長21cmと大きく，光源の焦点位置が試料室内に設けてある新しいタイプです。
2．記録計には057形日立X-Yレコーダを採用，縦軸，横軸の拡大，リピート記録，時間送り記録が容易です。
3．測光精度の高いギロチン式の測光絞りを採用しています。
4．波数送りにはパルスモータを使用していますのでコンピュータとの接続が容易です。
5．IC回路の採用により，ペンレスポンスも速くなり，記録時間は大幅に短縮され，このクラス最短の標準6分で全領域を記録します。
6．国産唯一の日立製回折格子と干渉フィルタを採用した明るい分光器は全域にわたり高分解能を示し，信頼性の高い記録ができます。

U.D.C. 543.544.4.084.82:535.243.25

634形 日立液体クロマトグラフ用波長可変流動光度計

嶋田三男* 鴈野重威*

1. はじめに

液体クロマトグラフィは，混合物の微量成分の分離分析に広く用いられている。最近は高速液体クロトグラフィの出現によって，さらに広範囲の分離分析ができるようになり，装置もより高速に，より高感度にと望まれるようになった。

高速液体クロマトグラフィの特長は，カラム径を小さくし，溶離液を早い線速度で流すことである。しかし，カラム径を小さくすると試料量も少なくなるため検出器の感度を上げなければならない。

現在，高速液体クロマトグラフ用検出器として用いられているものは，UV紫外光度計と差動屈析計の2種類であるが，紫外あるいは可視で吸収のあるものは，屈折計に比べてはるかに感度が高いUV紫外光度計が広く用いられている。

UV紫外光度計のほとんどが，光源に水銀灯を用いた波長253.7nmの紫外光度計である。しかし，測定物質の中には254nmに吸収の全くないものや，あるいは254nmに比べて他の波長のほうがはるかに大きい吸収を示す物質も少なくない。このような場合には，測定波長を任意に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，検出感度を高め，応用範囲も著しく拡大することができる。

634形日立波長可変流動光度計は，こうした目的のために開発されたものである。以下に装置の概要および634形日立高速液体クロマトグラフと組合せて測定した若干の応用例について述べる。

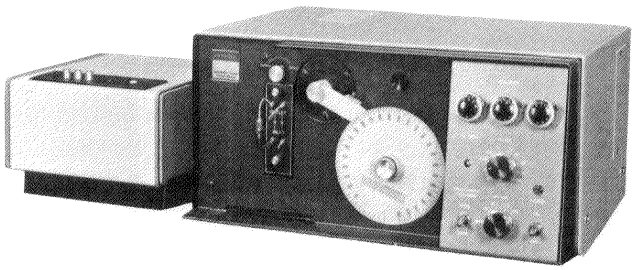
2. 装置の概要

本装置の光学系は，さきに開発した034形日立液体クロマトグラフ用多波長流動光度計と原理的には同じであるが，電気系は従来の透過率出力に対し，Log変換を行い吸光度出力として濃度変換を容易にし，さらにスケール拡大を行い，最高0.02 AUFS (Absorbance Unit Full Scale) まで感度を8段に切換えて測定できる。

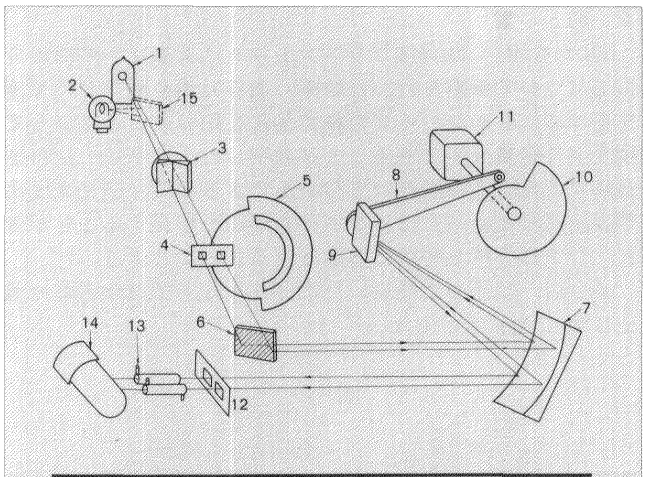
図1に本光度計の光学系を示す。液体クロマトグラフ用として使用するので，比較的長時間にわたってベースラインを安定にするため，ダブルビームにしてベースラインのドリフトを少なくしている。

光源から出た光はビームスプリッタにより対照側と試料測の2つの光束に分けられ，チョッパにより交互に分光器の2つの入射スリットに入射される。

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



634形 日立液体クロマトグラフ用波長可変流動光度計



番号	名称	番号	名称
1	重水素放電管	9	回折格子
2	タングステンランプ	10	波長設定カム
3	ビームスプリッタ	11	モータ
4	入射スリット	12	出射スリット
5	チョッパ	13	流動セル
6	ミラー	14	光電子増倍管
7	コリメーティングミラー	15	ミラー
8	レバー		

図1 光学系

分光器を出た単色光は，吸収セルの対照側と試料側を通り，光電子増倍管に交互に入射する。

図2に本光度計の電気系を示す。光電子増倍管によって生じた光電流はプリアンプにより増幅され，対照側光量および試料側光量のそれぞれに対応する電圧が，Rホールド回路およびSホールド回路により，矩形波の電圧をホールドして直流にする。

対照側は，対照側電圧Erが基準電圧Eoと比較され，その差の分が高圧電源回路に入り，光電子増倍管の印加電圧を制御して，Erが常に一定になるよう動作している。

試料側電圧E_sは自動的にE_rに対する比として得られ，透過率(%T)出力となる。この透過率出力をLog変換したものが吸光度(ABS)として出力される。

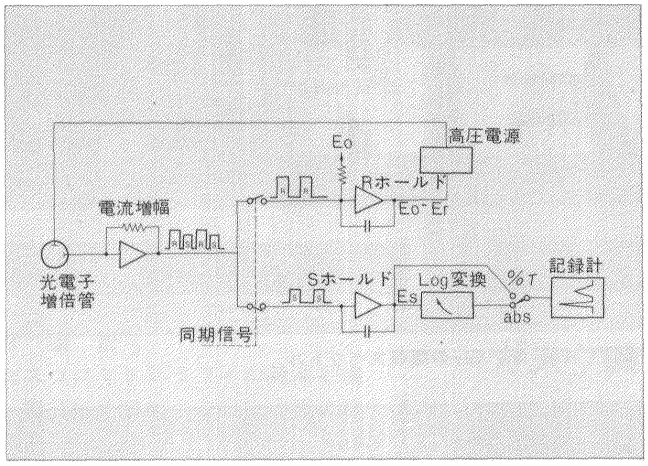


図2 電気系ブロックダイヤグラム

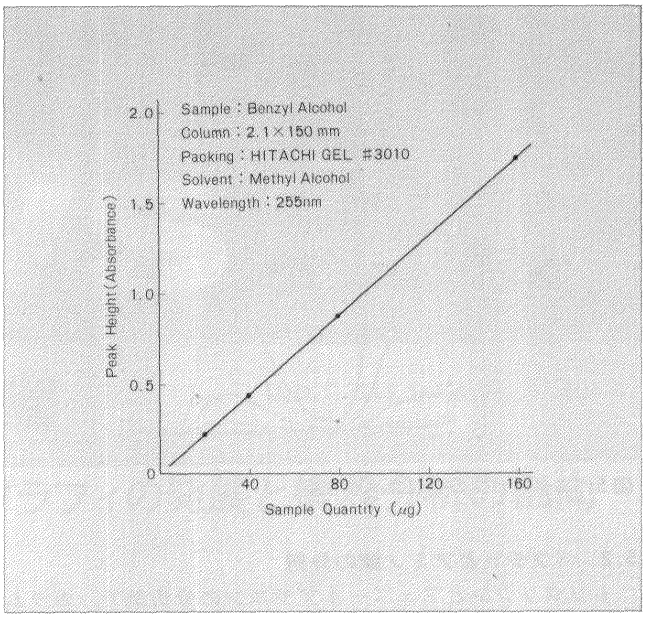


図3 ベンジルアルコールの試料量と吸光度の関係

3．主な仕様

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（R-446）
光源	紫外域　重水素放電管(H1414S)
	可視域　タングステンランプ(10V 3A)
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
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段切換
ノイズ	$\pm 3\times10^{-4}$ABS (250nm)
	$\pm 1.5\times10^{-4}$ABS(500nm)
ドリフト	1×10^{-3}ABS/h
フローセル	光路長 10mm
	セル容量 18μℓ

4．直線性と再現性

図3はベンジルアルコールについて直線性を求めたものである。内径2.1mm，長さ150mmのステンレス製カラムに日立ゲル#3010を充てんし，溶離液にメタノールを0.5mℓ/minで流し，波長255nmで測定し，試料量とクロマトグラムのピーク高さを求めたものである。ベンジルアルコール160μgでピーク高さが1.74 ABSであり，直線的に変化していることがわかる。

図4はピクリン酸，ベンジルアルコール，ベンゼン，ナフタレンについての再現性を求めた分析例である。内径2.1mm，長さ200mmのステンレス製カラムに日立ゲル#3010を充てんし，図3と同じ分析条件で，メタノール0.5mℓ/minを溶離液として255nmで測定した。図4のクロマトグラムからわかるように，それぞれのピーク高さが±1%以内に入っている。

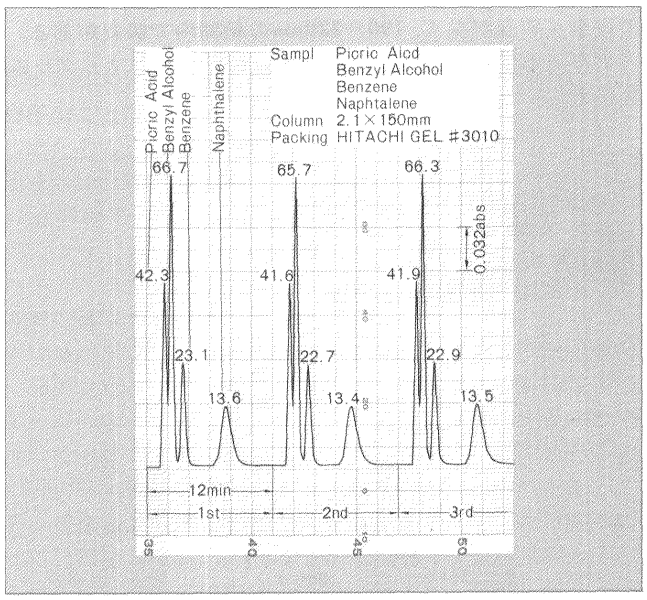


図4 再現性

5．応用例

ここでは254nmに比べて他の波長のほうがはるかに吸収が大きい物質についての分析例を示す。

5.1 ステロイドの分析

17αエストラジオールとエストロンの分析例で，カラム(2.1mm×1m)に日立ゲル#3010を充てんし，メタノールを0.64mℓ/minで流し，波長254nmおよび281nmで分析した。

エストロンの吸収特性は，図5に示すとおり254nmでは最低の吸収である。そこで254nmおよび281nmで分析したクロマトグラムを図6に示した。吸収特性からも明らかなように281nmのほうがピータ高さが約10倍高いクロマトグラムが得られた。

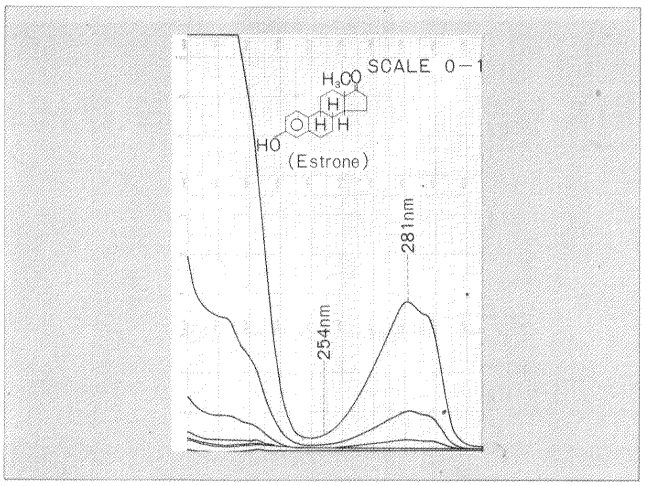


図5　エストロンの吸収スペクトル

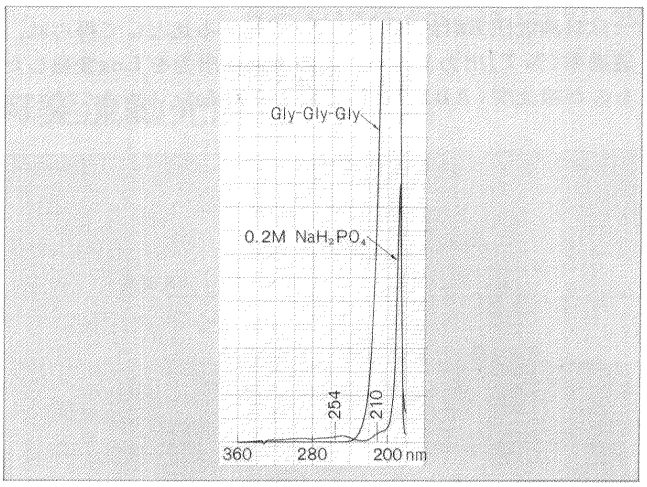


図7　Gly-Gly-Glyの吸収スペクトル

5.2　ペプチドとアミノ酸の分析

トリグリシンとフェニールアラニンの分析例で，カラム(2.1mm×200mm)に日立ゲル#3010を充てんし，0.1MNaH_2PO_4を0.5ml/minで流し，波長254nmと210nmで分析した。

トリグリシンの吸収特性は，図7に示すとおりで，254nmでは全く吸収がなく，190〜220nmの範囲内で吸収がある。

また，波長を254nmと210nmで分析したクロマトグラムを図8に示した。

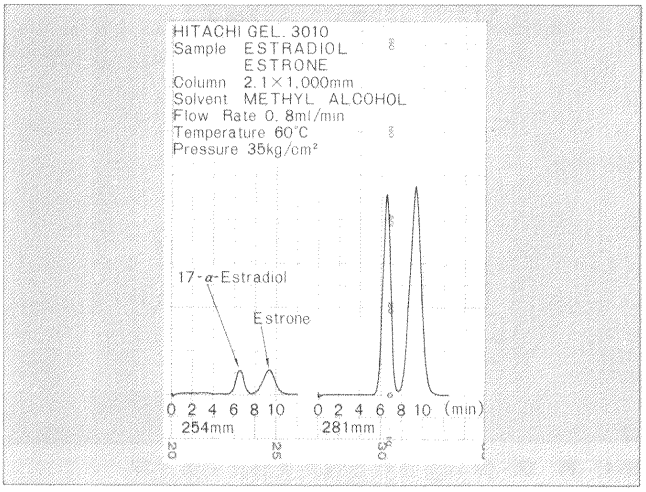


図6　エストロンの分析例

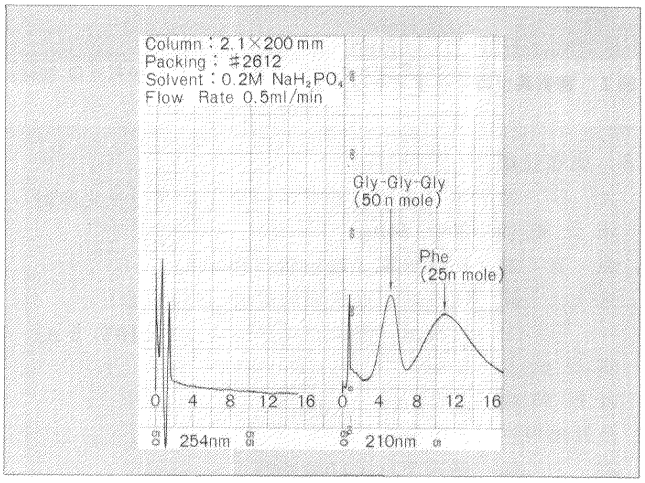


図8　Gly-Gly-Glyの分析例

6．おわりに

応用例で示したとおりに，現在広く使用されている波長254nmの光度計では，吸収が他の波長に比べて極めて低いものや，あるいは吸収が全くないものもある。

このようなときには，波長が選択できる光度計のほうがはるかに有利であり，今後ますます発展するであろう高速液体クロマトトグラフィについて，その応用範囲を著しく拡大させる検出器といえる。

〈編集後記〉

■本号の巻頭言では，小島先生より，ガスクロマトグラフ分析システムとの関連において，最適の性能をもつユニット機器の開発を前提に，効率の高い完全な分析システムを開発することが今後の重要な課題である旨のご指摘を頂きました。

■本号の報文では，マススペクトロメトリにおける進歩したデータ処理の一形態としてミニコンを利用したスペクトル検索による化合物の同定について報告いたしました。

■本号では，イオンマイクロアナライザに関し，展望において，その現状と将来の展望を，報文においては中山先生に金属表面組成に関する定性分析例について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
JUNE, 1974, Vol.17 No.3

発　行　昭和49年6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