

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SUMMER 1976
VOL. 19 NO. 2

目次

報 文

X線マイクロアナライザによる
ポリエステル繊維中の酸化チタ
ンの分析……………尾野凱生
岡本和吉 和田正夫 鈴木 叶… 1

写真感光剤のりん光測定……………
……………鉛山洋一 木下
堯博 中村賢一郎 本多健一… 4

走査電子顕微鏡による有棘顎口虫
(*Gnathostoma Spinigerum*) の
表面構造の観察……………
菊池 滋 大利昌久 斎藤一三… 6

解 説

170形 日立原子吸光 / 炎光分光光
度計について……………大石
公之助 内野興一 坂上佳司… 10

633形 日立高速液体クロマトグラ
フ……………
藤井芳雄 嶋田三男 鷹野重威… 15

トピックス

X-560形 日立微細部走査 X 線分析
装置…………… 18

170-50形 日立原子吸光 / 炎光分光
光度計…………… 18

報 文

U. D. C. 543.423.8:677.494.674.:546.824—31.06

X線マイクロアナライザによる ポリエステル繊維中の酸化チタンの分析

尾野凱生* 岡本和吉* 和田正夫** 鈴木 叶**

1. 緒 言

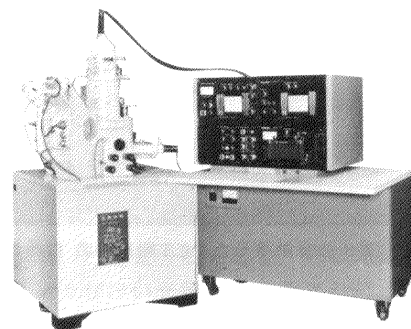
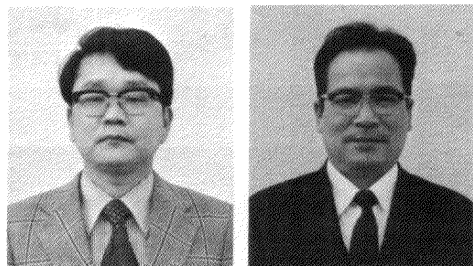
衣料として用いられるポリエステル (PET) 繊維は、通常その中につや消し剤として酸化チタン (TiO_2) を混入している。いま、PET 繊維系及びその混紡糸の品質管理またはロット判別を実施しようとする場合、混入している TiO_2 の品質、分布状態及びその定量分析を行うのが最も有意義であると思われる。筆者らはこの点に着目し、X線回折法による PET 繊維中の TiO_2 のルチル形、アナターゼ形の分離定量¹⁾、X線マイクロアナライザ (以下「XMA」という) を用いて単繊維中の TiO_2 の分布状態²⁾ などについて検討を加えてきた。本報では、主として XMA による TiO_2 の定性・定量分析について検討した。繊維中の TiO_2 の定量分析については、JIS に規定されている重量法、容量法をはじめ、比色法、原子吸光法などがある。しかし、いずれの方法も多量の試料を必要とし、また操作手順も複雑で長時間を要する。他に比較的少量の試料を用いて迅速に分析できる方法として、けい光 X 線分析法があるがこれにしても単繊維中の TiO_2 の分析は不可能である。

そこで、筆者らは極めて少量の試料を用いて迅速にかつ精度よく分析する方法として XMA を用いることにした。すなわち、少量の試料を用いての定量分析には分散形の XMA (WDX) を、また単繊維中の TiO_2 の定性分析としてエネルギー分散形の XMA (EDX) を用いて検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料及び試料の調整

PET 繊維試料として市販の通称“セミダル”と呼ばれる繊度 15 デニールのフィ



HXM-2B 形 日立微細部 X 線分析装置

* 兵庫県繊維工業指導所

** 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ



ラメント糸を用いた。本実験では試料中の TiO_2 の定量法を検討するとともにその繊維中の TiO_2 の分布状態を知る目的で、前述の試料を 80°C 20%水酸化ナトリウム溶液中に所定時間浸漬処理を行った。

定量分析に用いた試料は、前述のアルカリ処理試料を白金ルツボで約 800°C で灰化し、その灰分に増量剤として一定量の炭酸カルシウム(CaCO_3)を混入し、メノウの乳鉢中で少量のメチルアルコールを注入してよく磨砕混合した。この磨砕混合した試料を粉末状で試料台に付着させた粉末法と、さらにその粉末をアルミニウム試料台上で加圧成形してペレット状にしたペレット法の2法について、WDXを用いて検討した。

2.2 検量線の作成

検量線の作成には、X線的に不純物が混入していない TiO_2 (アナターゼ形) 及び CaCO_3 を用い、その重量比($W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{CaCO}_3}$)とX線強度比($I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}$)を算出した。

2.3 XMAの測定条件

分析に使用した装置はHXM-2B形 日立微小部X線分析

装置である。WDXの場合は、分光結晶にADPを用い、Ti及びCaの特性X線は、両者とも $\text{K}\alpha$ 線を対象とし、加速電圧25kV、試料電流 $1 \times 10^{-8}\text{A}$ で測定した。計数時間は、同一測定試料につき、60秒とし各々20ヵ所で測定しその平均値を算出した。

EDXによる測定条件は、加速電圧20kV、試料電流 $1 \times 10^{-10}\text{A}$ 、計数時間は200秒とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 EDXによる TiO_2 の分析

まず、本法の特長であるPET単繊維中の TiO_2 が非破壊で確認できるか否かを試みる目的で線分析を行った。その結果は、図1に示すSEM像で見られるように直径約 $0.2 \sim 0.3\mu$ の球状の粒子及びその数個の集合体は明らかに TiO_2 であることがわかった。

次に、アルカリ処理時間を変化させた場合のそれぞれの試料についてのEDXスペクトルとSEM像とを対応させた結果が図2である。SEM像に見られるように、アルカ

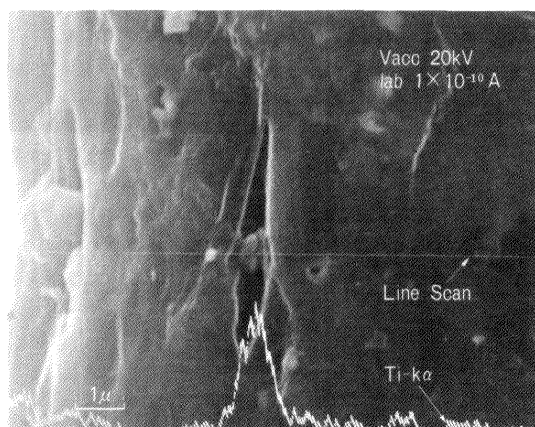


図1 アルカリ処理したPET繊維中のTiの検出

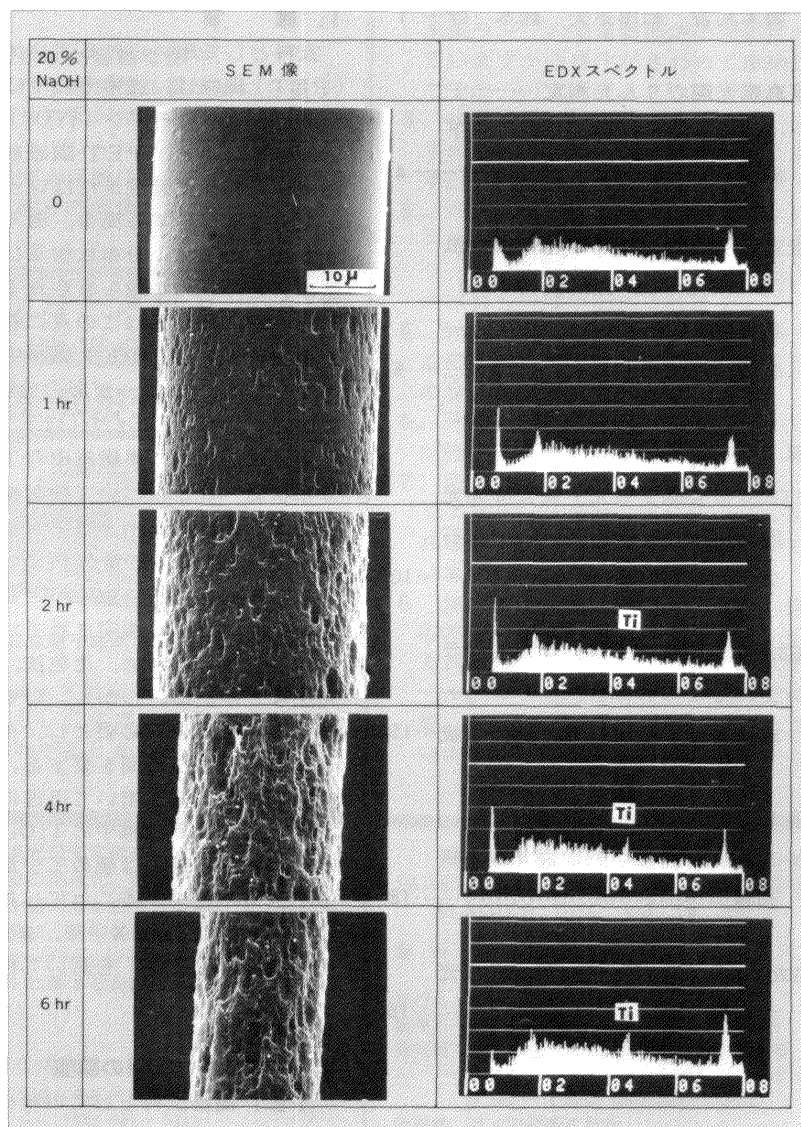


図2 アルカリ処理したPET表面とそのEDXスペクトル

り処理時間が長くなるにしたがって、PET 繊維はその表面から加水分解を受けて順次太さが細くなる。その反対に EDX スペクトルの Ti ピークは高くなっている。この場合、未処理試料は表面が平滑であり、ほとんど TiO_2 粒子らしきものはなく、EDX スペクトルにおいてもまた Ti のピークは見られない。これは、 TiO_2 粒子の埋没効果であると思われる。また、アルカリ処理が進むにつれて Ti ピークが高くなることは、繊維の内部ほど TiO_2 の含有量が増加するものと推察される。

3.2 WDXによる TiO_2 の定量法の検討

本実験では EDX の場合と異なり非破壊分析が困難であるため、測定試料はすべて 2.1 で述べたようにそれぞれのアルカリ処理試料の灰化物を用いた。

3.2.1 無処理試料の元素分析

まず、試料中の元素分析を行ったところ、図 3 のように主成分は Ti であり、その含有量に比べて非常に微量の Ca 及び P が検出された。いま、一定量の増量剤として CaCO_3 を混合した場合、試料中の Ca 含有量は計算上非常に低い値となり、無視することができる。そこで、筆書らは、標準物質の得られやすい CaCO_3 を増量剤として用いることにした。

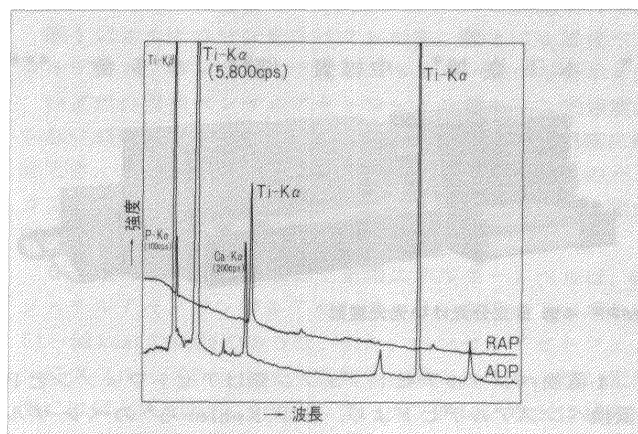


図 3 PET 繊維灰分の元素分析
(加速電圧 25kV, 試料電流 1×10^{-8} A)

3.2.2 測定試料の調整

いま、一定量 CaCO_3 を試料に加え、磨砕して混合材料を調整するとき、両者が均一に分散しているかどうかの問題となる。そこで、 TiO_2 と CaCO_3 とを 1 : 1 の割合で混合し、2.2 で述べたような方法で磨砕混合したときの時間と各々の X 線強度に及ぼす影響を粉末法と比較した。また磨砕時間 30 分の試料をペレット状にして両方法を比較した結果を表 1 に示した。

表 1 より磨砕時間が長いほど変動率は小さくなることがわかる。その小さくなった試料をさらに加圧してペレット状にしたものの変動率は、より小さい値を示した。また、 $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}$ の値においても十分磨砕した粉末法とペレット法とは、近似した値が得られた。

以上、測定試料の調整法について検討を加えた結果、定量分析を行う場合、誤差を少なくするには、30 分以上磨砕混合したものをペレット状にして測定する方法が適当である。以後の実験には、この方法を採用することにした。

表 1 X 線強度に及ぼす磨砕時間ならびに粉末法とペレット法との比較
($W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{CaCO}_3} = 1/1$)

項目	粉末法						ペレット法	
	0		5		30		30	
特性 X 線	Ti-Kα	Ca-Kα	Ti-Kα	Ca-Kα	Ti-Kα	Ca-Kα	Ti-Kα	Ca-Kα
平均強度 (CPS)	1,664	1,099	1,442	920	1,751	1,344	3,192	2,400
変動率 (%)	33.01	36.86	29.31	28.09	15.93	21.45	5.83	2.55
$I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}$	1.51		1.57		1.30		1.33	

3.2.3 検量線の作成

前述した方法で、 TiO_2 と CaCO_3 との混合比を変化させた $W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{CaCO}_3}$ と $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}$ との関係を図示すると図 4 のような直線関係が得られた。この直線は次式(1)で示され、PET 繊維中の TiO_2 は、(1)式を変換した(2)式によって算出することができる。

$$I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}} = 1.33 (W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{CaCO}_3}) \quad \text{..... (1)}$$

PET 繊維中の TiO_2 (%)

$$= \frac{(I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}) \times W_{\text{CaCO}_3}}{1.33 \times (\text{PET 繊維重量})} \times 100 \quad \text{..... (2)}$$

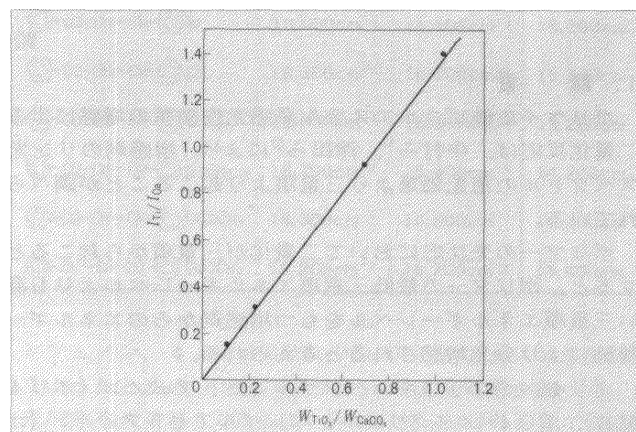


図 4 $W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{CaCO}_3}$ と $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Ca}}$ の関係

一般に、XMA を用いた定量分析の場合、その物質の原子番号効果、吸収効果及びけい光励起効果などの補正を考慮しなければならないが、本実験においては、図 4 に示されるように両者の重量比と X 線強度比とが直線関係にあったので、これらの補正事項を無視した。

3.2.4 応用例

この分析法の応用例として、前述した EDX の場合と同一のアルカリ処理 PET 繊維試料中の TiO_2 の定量を試みた結果を図 5 に示す。この場合の試料は、約 500mg のアルカリ処理試料を灰化して用いた。図 5 に示されるようにそれぞれの試料の灰分量とほとんど同一の値を得た。また、その TiO_2 量は、アルカリ処理による繊維残存率が少なくなるにつれて増大した。

この結果は、さきの EDX の場合の単繊維の内部のほうに TiO_2 が多く含有している結果と同一傾向を示す。すなわち、本実験に用いた PET の単繊維に含有している TiO_2 の分布は、その外部より内部のほうが多いことがわかった。

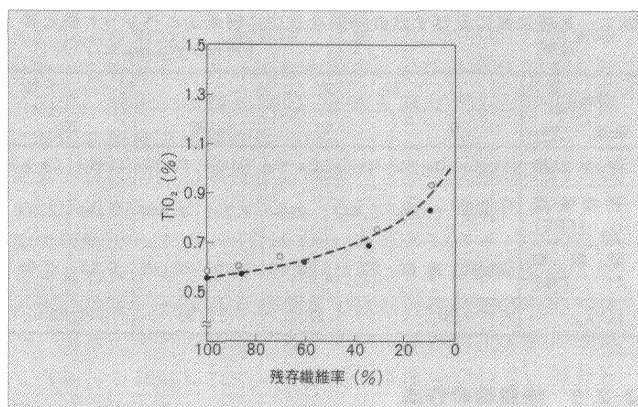


図5 残存繊維率とTiO₂量ならびに灰分量の関係
(PET フィラメント 15d)

4. 結 言

PET 繊維中の TiO₂ の分析を XMA で試みた。EDX を用いれば、繊維中の TiO₂ を非破壊で容易に検出できるが、非破壊では測定困難であるので、ごく少量の PET 繊維を灰化し、よく磨砕混合したのち、ペレット状にすることにより精度よく定量分析が可能であることがわかった。

■参考文献

- 1) 岡本, 瀬川: 第19回高分子研究発表会 (神戸) 講演要旨集 (1973)
- 2) 尾野, 岡本: 第21回高分子研究発表会 (神戸) 講演要旨集 (1975)

U. D. C. 535.243.2:681.785.452: [771.531-036.7:774]
535.373.2: [678.744.6:547.638.1]

写真感光剤のリン光測定

鉛山 洋一* 木下 堯博* 中村 賢一郎** 本多 健一***

1. 緒 言

ポリケイ皮酸ビニルエステル系感光性樹脂の増感による二量化反応は、中村ら¹⁾、津田ら²⁾により、増感剤のリン光スペクトルの消光効果より三重項より起こることが調べられている。

ポリマーの光反応において二量化が三重項から起こるとすると、ポリマーの最低三重項エネルギーレベルよりも高い三重項エネルギーレベルをもつ増感剤からのエネルギー移動により分光増感されると考えられる。

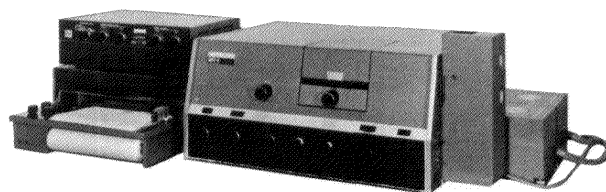
ポリ4-メタクリロキシベンザルアセトフェノン (ポリ4 MB), ポリ4'-メタクリロキシベンザルアセトフェノン (ポリ4' MB), ポリ4-メチル-4'-メタクリロキシベンザルアセトフェノン (ポリ4 Me・4' MB), ポリ4クロル・4'-メタクリロキシベンザルアセトフェノン (ポリ4 Cl・4' MB), ポリ4メトキシ・4'-メタクリロキシベンザルアセトフェノン (ポリ4 MeO・4' MB) などのスチリルケトンポリマーは数種の三重項増感剤により分光増感されることが確認された³⁾。

本報告では、これらのポリマーのモデル化合物として4置換ベンザルアセトフェノン類及び4'アセトキシベンザルアセトフェノン (4' AB) を合成し、これのリン光スペクトルより、三重項エネルギーレベルの測定、増感剤のリン光の消光効果などより、ポリマーの増感効果について若干の考察を行った。

2. 実験方法

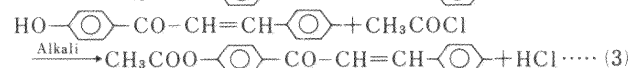
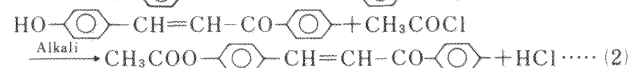
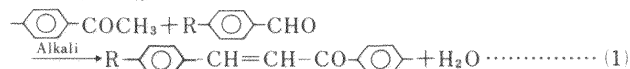
2.1 ベンザルアセトフェノン類の合成

- * 九州産業大学 写真学科
** 東海大学 光学工学科, 工博
*** 東京大学 工業化学科, 工博



MPF-4形 日立分光けい光光度計

4置換ベンザルアセトフェノン類はアセトフェノンとP置換ベンズアルデヒドより、E. P. Kohlerら⁴⁾のベンザルアセトフェノンの合成に準じて得た [(1)式]。4アセトキシベンザルアセトフェノン (4 AB) は、R. L. Shrinerら⁵⁾の方法により合成した4ヒドロキシベンザルアセトフェノンとアセチルクロリドとよりピリジン中でエステル化して得た [(2)式]。4' ABは、4'ヒドロキシベンザルアセトフェノンとアセチルクロリドとよりピリジン中でエステル化して得た [(3)式]。



得られた置換ベンザルアセトフェノン類の元素分析値、UV スペクトルの結果を表1に示す。

2.2 リン光スペクトル

MPF-4形 日立分光けい光光度計を使用した。エチルエーテル、イソペンタン、エタノール (5:5:2) の混合溶媒を使用し、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で 77°K で測定した。励起光は各試料の λ_{max} の波長を用いて行った。

表1 Characteristics of substituted benzalacetophenones.

Compounds	M. P. (°C)	CH analysis		JV spectra ^{a)}
		cal.	obs.	
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2</chem>	52.5~53.5	C=86.51 H= 5.81	C=86.43 H= 5.80	$\lambda_{\max}=309\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=25,700$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2Cl</chem>	111~123	C=74.23 H= 4.57	C=74.38 H= 4.53	$\lambda_{\max}=314\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=29,400$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2Br</chem>	122~123	C=62.74 H= 3.86	C=62.66 H= 3.82	$\lambda_{\max}=315\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=29,600$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2CH3</chem>	93~94	C=86.47 H= 6.35	C=86.57 H= 6.43	$\lambda_{\max}=322\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=26,800$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	72~73	C=80.65 H= 5.92	C=80.80 H= 5.92	$\lambda_{\max}=342\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=25,400$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2N(C)C</chem>	111~111.5	C=81.24 H= 6.82	C=81.20 H= 6.77	$\lambda_{\max}=422\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=31,400$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	123~124	C=76.68 H= 5.30	C=76.25 H= 5.31	$\lambda_{\max}=313\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=24,800$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	87.5~88	C=76.68 H= 5.30	C=76.28 H= 5.36	$\lambda_{\max}=311\text{nm}$ $\epsilon_{\max}=26,800$

a) Measured in ethanol

3. 結果及び考察

各ポリマーの三重項エネルギーレベルを推定するため、これらのモデル化合物のリン光スペクトルの測定を行った。

図1に4ABのリン光スペクトルを、表2に4置換ベンザルアセトフェノン類の三重項エネルギーレベルを示す。

いずれの置換ベンザルアセトフェノン類もリン光強度はかなり弱い、0-0遷移、0-1遷移、0-2遷移が明確に確認でき、0-0遷移と0-1遷移の強度が強く、いずれのカルコンもほとんど同強度を示し、0-0、0-1、0-2遷移間の間隔は1,400~1,500 cm^{-1} である。

0-0遷移から求めた最低三重項エネルギーレベルは、4-ジメチルアミノベンザルアセトフェノンを除いていずれも51~52kcalの範囲であった。また、ベンザルアセトフェノンにクロル、ブロムなどの重原子を導入しても、リン光強度にはほとんど変化は見られず、ナフタレンなどに認められるような重原子効果は見られなかった。

ポリマーの二量化が三重項からの反応と考えると、ポリメタクロキシカルコン類の分光増感は、モデル化合物のリン光スペクトル結果から類推して550nm付近までと推定される。

ポリ4MB及びポリ4置換4'MBにベンゾフェノン ($E_t=70\text{kcal}$)、ミヒラースケトン ($E_t=61\text{kcal}$)、2アセトナフテン ($E_t=59.3\text{kcal}$)、5.ニトロアセナフテン ($E_t=57\text{kcal}$)、P-ニトロアニリン ($E_t=55\text{kcal}$)、9フルオレン ($E_t=53.3\text{kcal}$)、ピレン ($E_t=49\text{kcal}$)、ピグラミド、1,2ベンズアントラキノンなどの三重項増感剤を10%添加しての分光増感を調べた結果、5.ニトロアセナフテン、ピグラミド、1,2ベンズアントラキノンにより分光増感される³⁾。

4置換ベンザルアセトフェノン類よりも三重項エネルギーレベルが高く、ポリマーに対して増感効果を示す5.ニトロアセナフテン (UVスペクトル長波長吸収端445nm)と増感効果の認められないP.ニトロアニリン (UVスペクトル長波長吸収端440nm)、ミヒラースケトン (UVスペクトル長波長吸収端435nm)、に、消光剤として4AB、4'AB、4メチルベンザルアセトフェノン、4クロルベンザルアセ

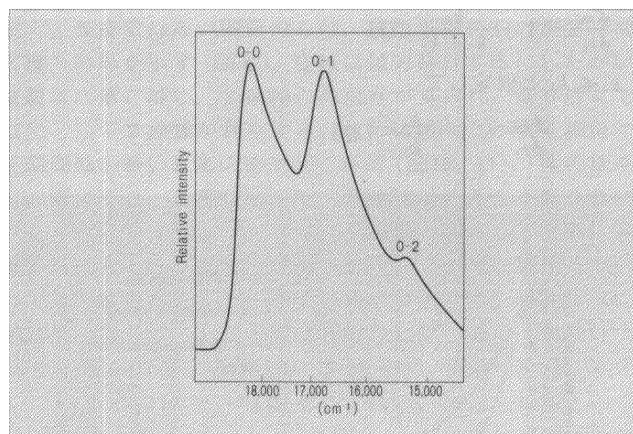


図1 Phosphorescence spectrum of 4AB

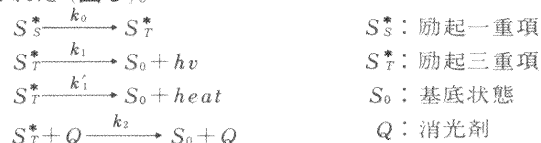
表2 Phosphorescence spectra of substituted benzalacetophenones

Compounds	0-0 band	0-1 band	0-2 band
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2</chem>	18,300 cm^{-1}	16,800 cm^{-1}	15,400 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2Cl</chem>	18,100 cm^{-1}	16,700 cm^{-1}	15,300 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2Br</chem>	18,000 cm^{-1}	16,500 cm^{-1}	15,200 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2CH3</chem>	18,100 cm^{-1}	16,700 cm^{-1}	15,300 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	18,000 cm^{-1}	16,500 cm^{-1}	15,200 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2N(C)C</chem>	16,700 cm^{-1}	15,400 cm^{-1}	14,200 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	18,300 cm^{-1}	16,800 cm^{-1}	15,400 cm^{-1}
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C=Cc2ccccc2OC(=O)C</chem>	18,200 cm^{-1}	16,700 cm^{-1}	15,400 cm^{-1}

トフェノン、4メチルベンザルアセトフェノンを添加していったときのリン光スペクトルの消光効果を調べた。消光剤をそれぞれ0.005mol/lから0.05mol/lの範囲で添加した。励起光は、消光剤の吸収のほとんど無視できる380~400nmの波長を用いて行った。4ABを消光剤としたときの消光剤濃度に対するリン光強度の変化を図2に示す。

消光剤濃度の増加とともにリン光の消光が見られるが、5.ニトロアセナフテンの消光効果が他に比較して大きい。いずれのベンザルアセトフェノンを消光剤としたときもリン光強度の変化はほとんど同じであった。

増感剤のエネルギー移動を次式のように考え、消光剤濃度に対する増感剤のリン光強度比をプロットすると、いずれも直線関係を示し、三重項よりの反応であることが確認された (図3)。



$$\phi_{PD} = \frac{k_1}{k_1 + k_1'}$$

$$\phi_{PQ} = \frac{k_1}{k_1 + k_1' + k_2 [Q]}$$

$$\frac{\phi_{P0}}{\phi_{Pq}} = 1 + \frac{k_2}{k_1 + k_1'} [Q]$$

$k_1' \ll k_1$ と仮定して

$$\frac{\phi_{P0}}{\phi_{Pq}} \div 1 + \frac{k_2}{k_1} [Q]$$

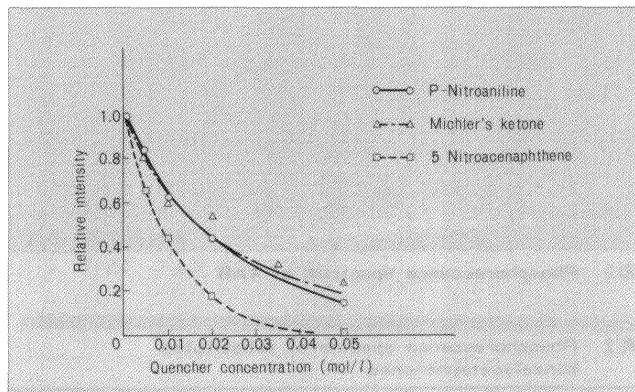


図2 The quenching effect of sensitizers

直線の勾配は、5-ニトロアセナフテンで $k_2/k_1 = 140$ 、ミチラスケトン、P-ニトロアニリンで $k_2/k_1 = 65$ であり、5-ニトロアセナフテンが他に比較して約2倍の大きさを示す。

このリン光の消化効果はポリマーの分光増感のデータと関連性をもち、ポリマーの二重項において三重項が関与し、増感剤の三重項よりポリマーの三重項へのエネルギー移動が可能であり、長波長へのスペクトル増感は、三重項エネルギーレベルが52kcalよりも高いものにより約550nm付近

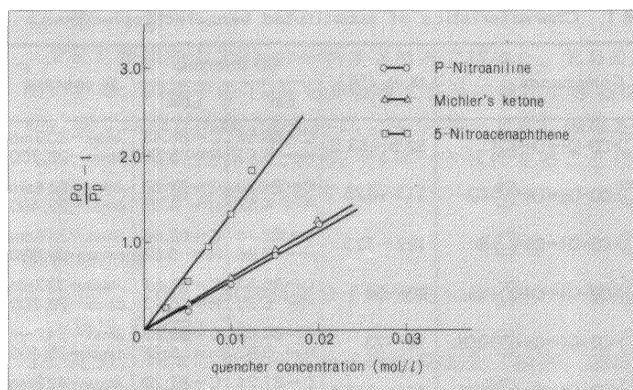


図3 Stern Volmer Plot

まで分光増感が可能であると考えられるが、もっと多くの増感剤の特性と増感効果の関連を調べなければならない。

本研究にご便宜をいただいた日立製作所那珂工場応用技術センターの方々に厚くお礼申しあげる。

参考文献

- 1) Nakamura, K., Kikuchi, S. : Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1977 (1968)
- 2) Tsuda, M. : ibid, 42, 905 (1969)
- 3) 鉛山, 仲里, 内藤, 中村, 本多 : 高分子論文集投稿中
- 4) Kohler, E. P. : Organic Syntheses, 1, p. 78
- 5) Shriner, R. L., Kurosawa, T. : J. Am. Chem. Soc., 52, 2538 (1930)

U. D. C. 591.478.1.086.3:595.132.4:621.385.833.28

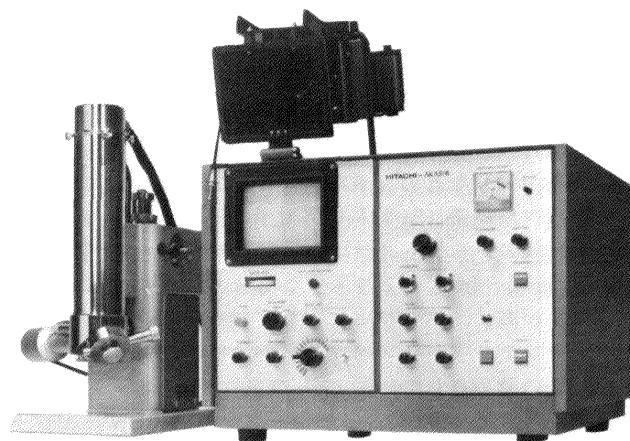
走査電子顕微鏡による

有棘顎口虫 (Gnathostoma spinigerum) の表面構造の観察

菊池 滋* 大利昌久** 齋藤一三***

1. 緒 言

有棘顎口虫 (Gnathostoma spinigerum) の成虫は固有宿主であるネコ、イヌ、トラなどの食道、胃壁内に寄生している。感染動物から排泄された便内の虫卵は河川に流れ込み、第1中間宿主のケンミジンコに食べられて発育し、さらに第2中間宿主である淡水魚のライギョ、ナマズ、ドジョウ、トノサマガエルなどに摂取されると胃壁を穿通し、筋肉内で被囊し幼虫となる。これがネコ、イヌその他が食べると体内で成長し成虫となる。人体への感染は第2中間宿主である淡水魚を食べることによるものである。ヒトは固有宿主でないため成虫にはならないので、人体内に見られるすべては幼虫期のものである (ときに成虫の感染例の報告が



日立一明石 走査電子顕微鏡 (MINI-SEM) MSM-4形

* 横浜市立大学 医学部, 医博

** 横浜市立大学 医学部, 講師

*** 横浜市立大学 医学部, 助手



ある)。幼虫は消化管内に取込まれると体内を移動し、皮膚及び皮下組織に穿入し腫瘍を作るが、ときに内臓器官あるいは脳内に移行することが知られている。幼虫による人体感染例は多数報告されている。

有棘顎口虫以外に日本に分布する顎口虫はドロレス顎口虫 (*Gnathostoma dororesi*) 及び日本顎口虫 (*G. nipponicum*) の2種類がある。これらの虫種を区別するには体表に生えている棘の分布とその棘形にそれぞれ違いがあると虫卵の区別などが有力な手がかりになる。この目的には走査電子顕微鏡による虫体の体表構造を広く観察することが種類同定に大いに役立つものである。筆者は人獣共通の寄生虫の一種である有棘顎口虫の走査電子顕微鏡による形態学的観察を行ったので、その所見を述べて見たい。

2. 材料及び方法

Marbled Cat の胃壁内に寄生していた有棘顎口虫の成虫を採取し、フォルマリン水固定後、アルコール脱水、HCP-1 形で乾燥し、カーボン及び金の蒸着を行った (虫体は体表に棘が密生しているので注意を要する。)

観察に用いた走査電子顕微鏡は日立一明石 走査電子顕微鏡 (MINI-SEM) MSM-4 形を使用した。

3. 成 績

3.1 雄 虫

体長15-16×1.5-1.8mm、虫体は淡紅色、円筒形を呈し、尾端は鈍円で腹側に巻いている。頭部は円盤状の頭球をなし、体部とはくびれにより境されている。頭球前面中央部に半球状の2個の隆起した口唇が左右向き合い接している。長径0.18-0.20×0.13-0.15mm、高さ0.06-0.08mm、口はその間を背腹に細長く開いている (図1, 2)。口唇側面では3葉積重ねたように外縁横ひだが見られ、真上から見ると前中央及び両端をつまみあげたように盛り上がりが、中央の前縁は角張って突出している。基部表面にそれぞれ3個の乳頭が並んで存在する。両端 (背腹) の2個は重複乳頭で中央基底部寄りの1個はAmphidと思われる (図3)。頭球、体部境界から0.3-0.4mm後方に1対の頸部乳頭が存在する。頭球表面の皮棘は一定の間隔をおいて8列に環状に並び、頭球と体部の境には帯状の輪を作り、その部分には棘は生えていない (図4)。体表の角皮は輪状構造をなし、輪節間には細かい線が横走り、各輪節からは棘が生えている。輪節と輪節の間はみな溝を作っている。体の前半部には皮棘が密生し、先端は後方に向かって発生し、部位により棘形が異なる (図5)。頭球の皮棘は長さ18-25 μ 、根部が膨らみ、中央より細く鈎のように弯曲し、先端が鋭く尖っている (図1-4)。頭部に近い皮棘は太さがほぼ同じで、長さ45-55 μ 、先端は鋭い3歯に分かれているものが大部分であるが、中には4歯を混在し、また5歯のものもあるが、これは少ない。やや後方に移るにしたがい、ほとんど3歯の棘により占められている (図6-8)。棘形は頭部に接したところの3歯は、両端歯が短く、中央歯が長い。下部へ移行するとやや形が変わり、中央歯が一段と長くなる (図9)。4歯の棘は中央歯の1本と両端歯の長いもの、歯の長短交互に並ぶもの、あるいは4歯同長のものが

並ぶ。5歯では短い同長のもの、長短不同のものが並ぶなど種々の形を示す (図6)。皮棘は後方移行するにしたがい棘数は次第に減じ、2歯棘との混在が見られ、後半近くでは主として2歯棘が存在する。棘形は根もとが太く細長く、先端同長の長い2歯に分かれている (図10, 11)。体の後半部に達すると、2歯棘は小形三角状で (ときに小形3歯棘が見られる)、先端が浅く2分し、単棘と混在し、次第に単棘のみに変わる。棘形は根もとが太く、先端は細長く弯曲し尖り、後方へ行くと小形で三角状を呈する。 (図12-14)。無棘部へ移行するところでは、棘数は疎となり、単棘は一段と小形になる。無棘部の体表角皮は輪線が走り、輪節間にはさらに細かい線が走っている。また、輪節と輪節の間は浅い溝になっている (図15)。無棘部は肛門のやや前方まで続き、雄虫では腹面から発生するが、背側では棘を欠く。腹壁の棘は単棘で、初め少数散在性に発生し、排泄腔のやや手前では多数に生え、尾端に終わっている。皮棘の発生は、体前半部の棘とは反対に先端前方に向って生じ、乳頭周囲ではやや半円状に生じている (図16-17)。棘形は根もとより中央まで太く、やや弯曲し先端は細く尖る (図18)。尾部には狭い交接翼があり、4対の乳頭があり、排泄腔の両側に3対、腔側縁に1対の微小乳頭が存在する (図19)。排泄腔の直前は盛上がり、左右に指圧したような小さな凹みが見られる。腔の両側より尾端近くまでひだが隆起して体部と境し、腔後方に渦巻状をなす小円形の盛上がった部分が見られ、また左右から走る輪節は相互に接し終わっている。棘は疎で細かい単棘が発生し、腔後方では半円状に生えている。乳頭、腔の周縁部などには棘を欠く (図20)。

3.2 雌 虫

体長17-18×2.0-2.5mm、体の前半部は皮棘におおわれ、体後半より肛門やや前方まで無棘部が続き、肛門前付近より疎らに小形の2歯棘と単棘が混在して見られ始め、後小形単棘のみとなる。背側には棘を欠く。棘の発生は体前半の皮棘と同様先端後方に向かって生じているが (雄虫とは反対)、肛門開口部付近より単棘は変形して粒状の突起となり、半円状に並び、尾端、尾背にわたっている。肛門は尾端より0.3-0.38mmのところを開く (図21-23)。尾端の両側に1対の小乳頭及び尾背にも乳頭が存在する。卵は楕円形で65-70×40-45 μ 、一極に小蓋がある (図24)。

4. 要 約

筆者は有棘顎口虫 (*Gnathostoma spinigerum*) の成虫について走査電子顕微鏡の観察による実体像を写真で示した。特に有棘顎口虫は他の寄生虫に比べ、全身棘におおわれているため、棘の発生棘形、体表構造などが従来どの顕微鏡によっても明確に観察できなかったが、幸い走査電子顕微鏡の応用によりこれらの形態を外界に接する部位である表面から知り得たことに深い意義を感じた。

観察に用いた日立一明石 走査電子顕微鏡 (MINI-SEM) は深い焦点深度をもち、操作が平易で手軽に物体の表面構造を鮮明に観察できるので、研究者に最も応用価値のあることを付記する。



図1 頭球と2個の口唇。
頭球の棘は規則正しく輪状に生えている(側面) ×120

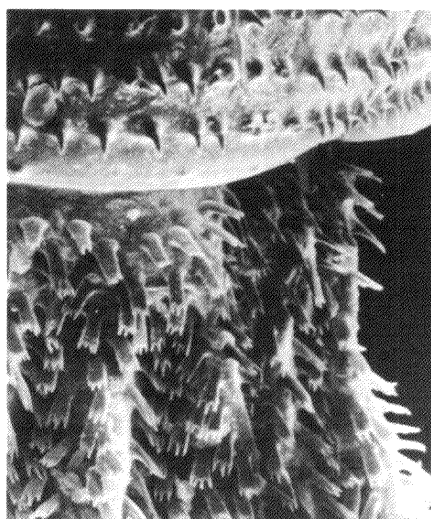


図4 頭球の単棘は鈎のように弯曲している。
×240

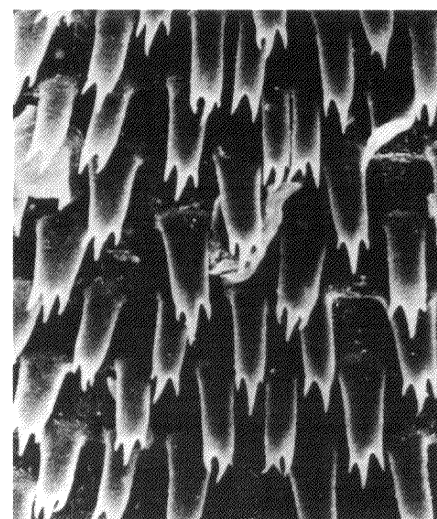


図7 食道中央部付近にあたる皮棘はほとんど3歯棘 ×600

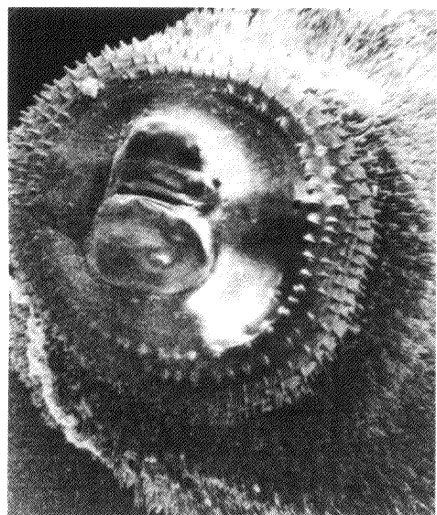


図2 頭球の前端(前面) ×120



図5 体部の皮棘密生する。 ×120

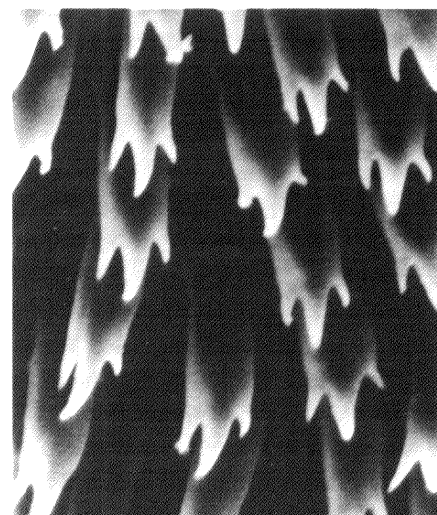


図8 3歯棘の拡大。
中央歯が長く両端歯短い。 ×1,800

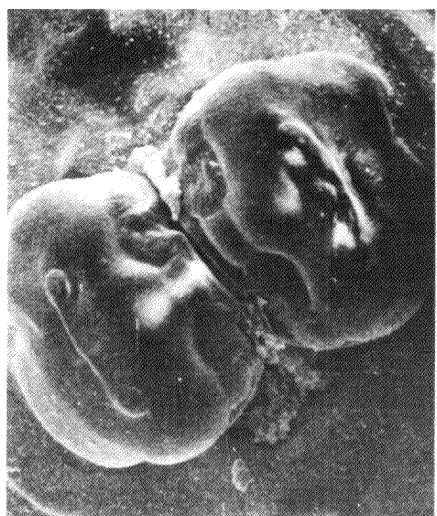


図3 真上から見た口唇 ×240

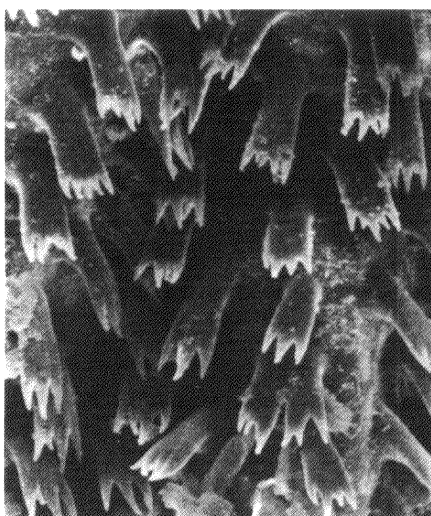


図6 頭球直後の棘の形は先端3歯、4歯、5歯に分れている。 ×600

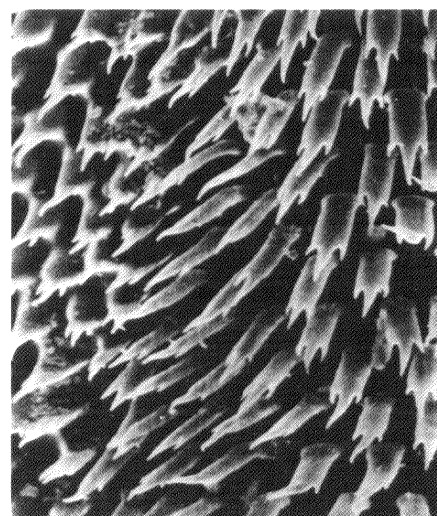


図9 体後方に密生した棘は髪の毛がなびくように並ぶ。 ×600

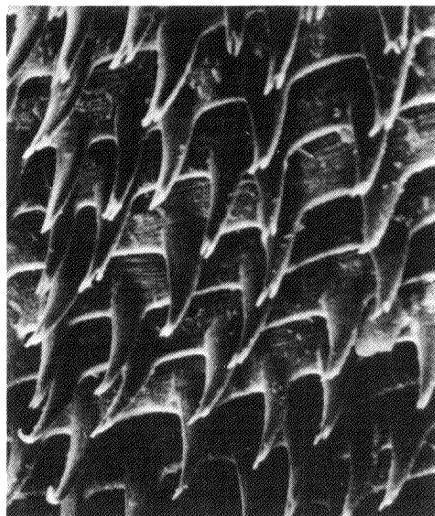


図10 体の後方へ行くと棘は2歯棘が生えている。×420



図13 後方へ移行すると単棘が混在する。棘は角皮の輪節から生じ、各輪節間には溝がある。×600

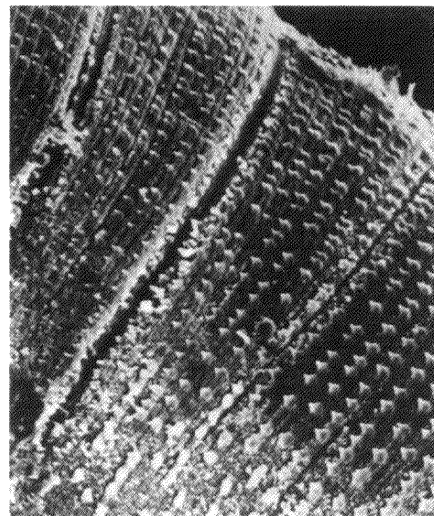


図16 雄虫：尾部腹面の棘は無棘部より次第に棘数が多くなる。棘発生は前体部とちがい前方に向って生えている。×420

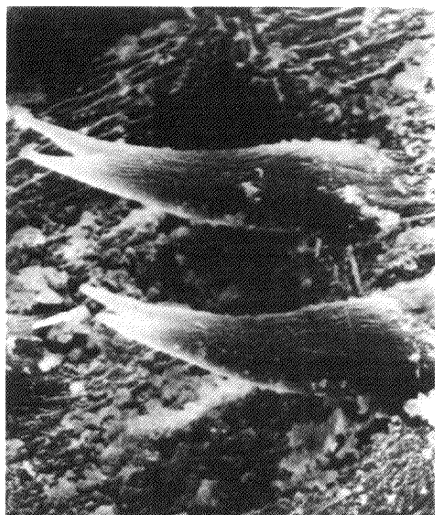


図11 2歯棘の拡大を示す。×1,800

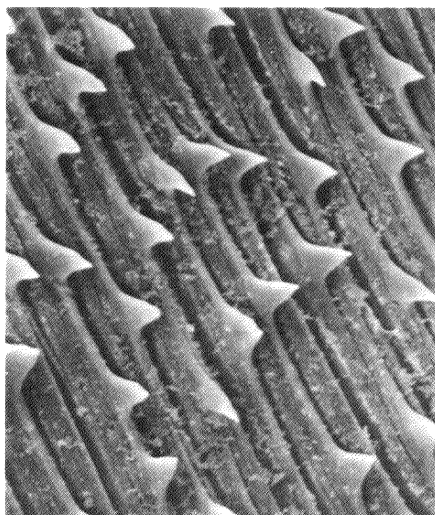


図14 単棘はさらに後方へ行くと短小となる。×600

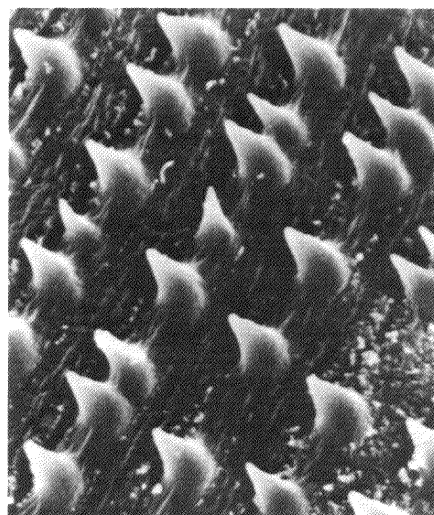


図17 雄虫：尾部腹壁の単棘排列（前方に向う）×1,200

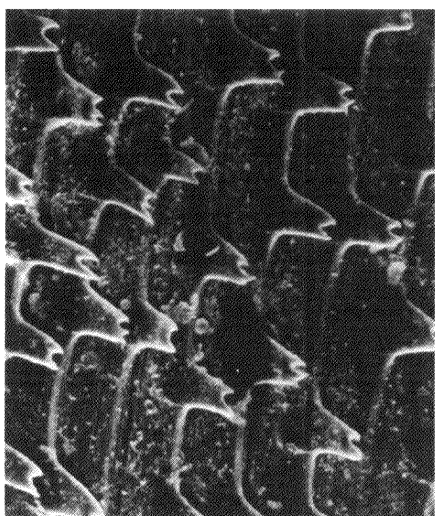


図12 2歯及び3歯の小形棘 ×480

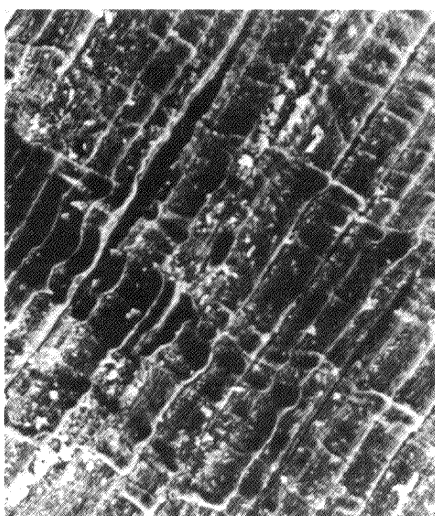


図15 無棘部の体表角皮 ×420

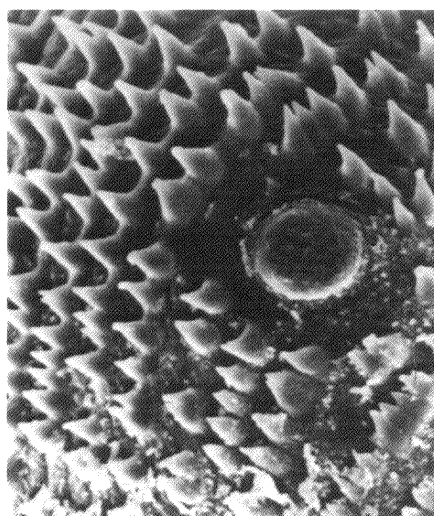


図18 雄虫：尾部乳頭周囲の単棘排列 ×1,200

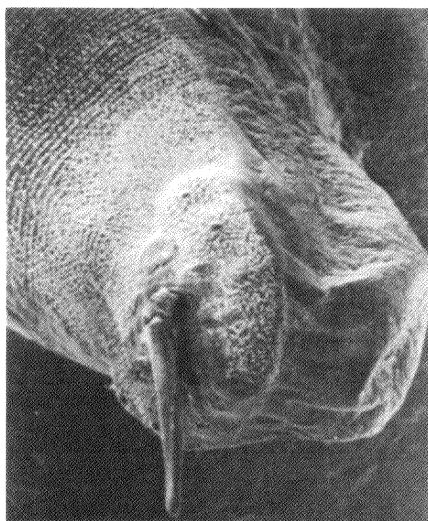


図19 交接刺と排泄腔周囲の乳頭 ×120

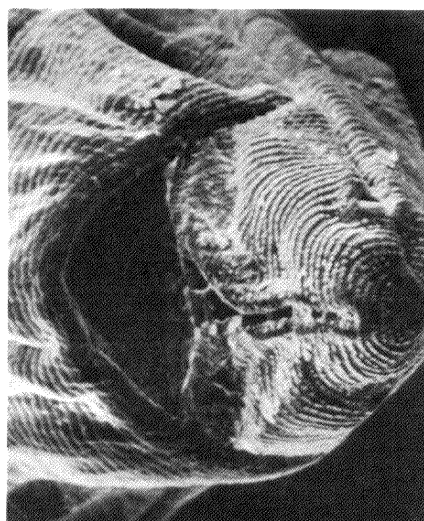


図21 雌虫：肛門と周囲の棘（棘は後方へ向う） ×240



図23 雌虫：肛門付近の単棘は粒状の突起に変わる。 ×1,200



図20 排泄腔周囲の構造を示す。 ×240

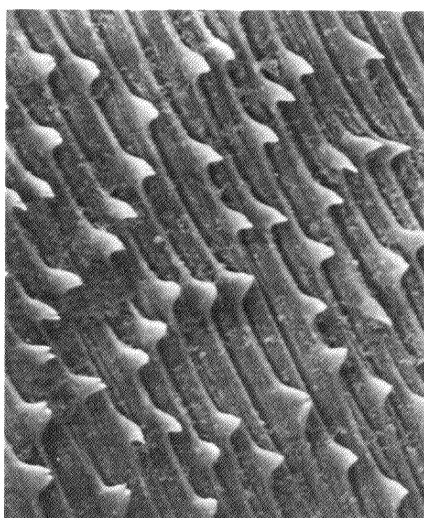


図22 雌虫：肛門上部の2歯棘より単棘に変わる。 ×420

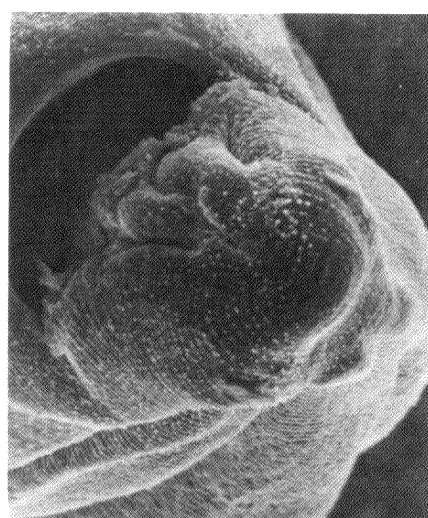


図24 雌虫肛門尾端の両側に1対、尾背にも乳頭がある。 ×240

訂 正

本 News Vol.19 No.1 (SPRING 1976)
に右記の誤がありました。
お詫びの上、訂正させていただきます。

頁	位 置	訂正前	訂正後
20	右列 上から4行目	分解能20 Å	分解能2 Å

解 説

U.D.C. 543.422.5+543.423.5]:681.785.423.4.087.9

170形 日立原子吸光/炎光分光光度計について

大石公之助* 内野 興一* 坂上 佳司**

1. はじめに

原子吸光分析法とその装置は、優れた原理と技法によって無機微量分析の分野で世界的に急速な普及をみるに至っ

た。1960年代の開発当初においては、原理及び分析法そのものを詳しく検討する必要があるため、機器は種々の研究目的に使い得る多様性をもつものが要求された。しかし、1970年に入り、自然環境の汚染がクローズアップされるにつれ、微量重金属の分析の作業量が急激に増加してきた。

* 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部 主任技師

** 日立産業(株) 大阪営業所 計測器部



このため、機器としての原子吸光分光光度計は、それを特長づけるいくつかの項目の中でも、特に

- (1) 測定の迅速性
- (2) 測定の簡便性
- (3) 新機能の装備

が最も強く強調され、いわば分析室のテスターとして活躍できるよう変身を迫られつつある。170形 日立原子吸光光度計シリーズは、このようなフィロソフィを実現すべく製品化されたものである。本解説においては、新シリーズを上述の3項目と対比してご紹介する。

2. 測定の迅速化

フレームを用いる測定においては、装置のもつ微量元素の検出能力の限界近くの条件下で使用されることがしばしばある。そして記録されるデータは、第三者に対する説得力を高めるために、できるだけS/Nの高いものであることが望ましい。一般的に、信号のS/Nは信号観測時間の平方値に比例するといわれる。しかし、観測時間を長くすることは、単に分析作業の能率を低下させるばかりでなく、前処理に多くの試薬と労力を必要とする貴重な試料の消費量が増加するという決定的なデメリットが指摘される。不思議なことに、従来、この命題に対して、装置は特に工夫がされていなかった。単なる時定数によるスムージングあるいは一定時間積分値を求める方式の域を出ていないのが実情であった。もち論、原子吸光分光光度計の利点は、その分析能力の割に比較的安価であるという経済性に最大のポイントがあり今日の普及を見たのであるから、例えば、NMR、MASS などの大形装置のように高度の信号処理技術を駆使するわけにはゆかない。この問題に対して、170形シリーズでは以下に述べる新しい方式を導入した。

(1) 連続可変時定数によるスムージング

ノイズを含む信号レベルを1個の数字で表示したい場合、信号を一定時間積分する方法が行われる。原子吸光分析においては、この方法があまり歓迎されないふしがある。その理由は、求められた値が予想した値と大きく異なる場合後に何の検討の手がかりも残らないこと及び積分期間中の任意の時刻に積分値を取出して見ることができないことなどにある。そのため、実際の分析室においては、一定時定数によるスムージングを行った信号を使用する場合は

かに多い。特に、極微量分析においては、10～30秒という大きな時定数を用いることもしばしばである。図1に信号の一例を示す。原子吸光分析とは、一口にいって、ブランク試料と実試料の信号レベルの高さの比較を行うものであり、試料交換時の信号変化は急峻である。したがって、ここにおいては時定数の大きいことは何のメリットもない。そこで装置としては、試料の交換に応じて時定数を任意に切換えられることが望ましい。実際に、試料交換時の時定数を0.5秒とし、実試料吸入の定常状態の時定数を10秒とした場合が図1の右側の信号トラックである。図1の中央の時定数10秒の一定の信号トラックに対して、約1/6の時間で、平均化された一定の信号レベルを求めることができる。

(2) 時間加重平均化 (Time Weighted Averaging) による S/Nの改善法

従来、原子吸光分析においては、一定時間積分による結果の表示があまり歓迎されないことを述べた。そこで、一種の積分ではあるが、任意の時刻に積分を終了し表示することのできる平均化信号処理方式を検討した。信号処理方式にも目的に応じて色々の方法があるが、筆者等は平均値への収束速度を高めるために、次式に表わされる平均化処理を行った。今、時間tにおける信号をf(t)と表わす。積分開始後、任意の時刻Tにおける平均値f(T)は、

$$\int_0^{\tau} f(t) dt + \int_{\tau}^{2\tau} [f_1 - f(t)] dt / 2 + \int_{2\tau}^{3\tau} [f_2 - f(t)] dt / 3 + \dots + \int_{(N-1)\tau}^{N\tau} [f_{N-1} - f(t)] dt / N = f(T) \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{ただし、} f_1 = \int_0^{\tau} f(t) dt$$

$$f = f_{N-1} + \int_{(N-1)\tau}^{N\tau} [f_{N-1} - f(t)] dt / N \dots \dots \dots (2)$$

$$N\tau = T \dots \dots \dots (3)$$

となる。次に、10Hzの交流信号をノイズの模擬信号として用いた場合の平均値への収束の様子を図2に示す。

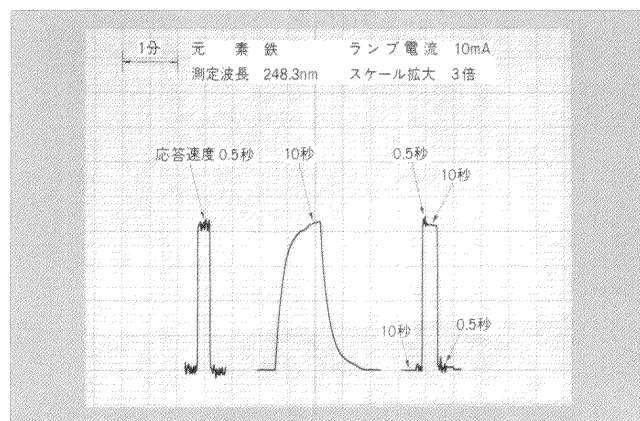


図1 ズーム式応答速度調節の効果

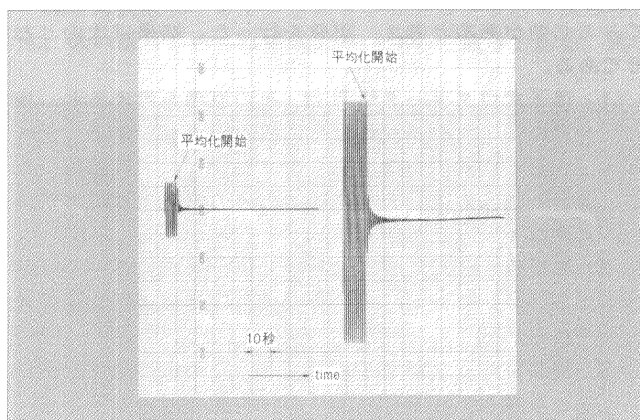


図2 T.W.A方式による信号の平均化

はじめに、 τ 秒間の積分値を求める。次の τ 秒間は、積分値からの符号を含めた偏差分だけを積分して積分値に加

算する。そして初期値に最も大きな重みをつける。順次時間に反比例した重みをつけて平均値への収斂速度を高める工夫をしている。

次に実際の原子吸光信号に応用した例を図3に示す。右側は単なる時定数0.5秒の信号である。左側は、試料交換直後に、Time Weighted Averaging (T.W.A)をスタートし、ほぼ一定の平均値が得られたと見られる時間後Averagingをエンドしたものである。この方法は、信号の収斂の様子を見ながら、必要最少限の時間で信号処理を終了することができるという、従来法に見られぬメリットがある。

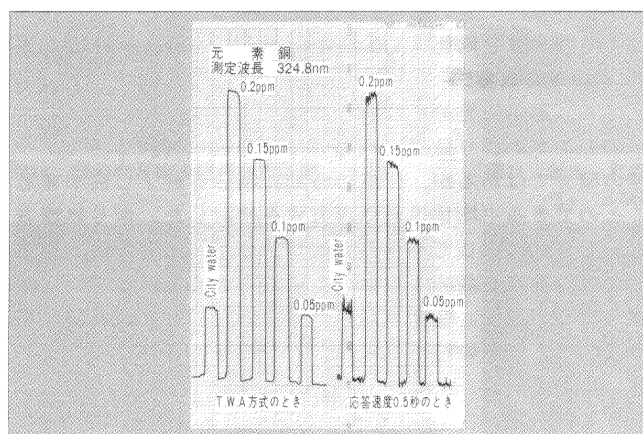


図3 T.W.A方式による測定例

3. 操作の簡易化

同じくバーナを使用する装置として炎光光度計がある。臨床検査室において、Na, Kの分析計として使用されている。この分野では測定値の再現性として標準偏差率(C.V.)1%が要求される。装置としては、輸入品が少なくない。優れた国産品もあるが、メーカーの数は少ない。臨床検査室の必需品となったこれ等の炎光光度計のガス制御装置には流量計が見られない。この事実は何を意味するのであろうか。筆者等は、原子吸光光度計のガス制御装置に従来使用されてきた流量計としてのロタメータの役割を再検討してみる必要があると考え、実験を行った。結果は次のとおりである。

- (1) 浮子式ロタメータ^{1), 2)}は、その原理を考えると、出口側に接続される流体抵抗に表示値が依存する。例えば、同一形式のロタメータを2個シリーズに接続した場合、両者の流量表示値はそれらの器差よりはるかに大きな不一致を示す。
- (2) 原子吸光分光光度計においては、終端にネブライザあるいはスロットバーナなど大きな流体抵抗器が接続される。
- (3) 時間または日時を変えて、バーナの燃焼条件を再現させる場合、流量計の前段の圧力調整器の指示値を一定にする必要がある。

そこで、次にこのロタメータを使用しないで、調圧器とそのゲージだけによって、バーナの燃焼条件を確実に再現できるかどうかの実験を行った。その測定結果を図4に示す。

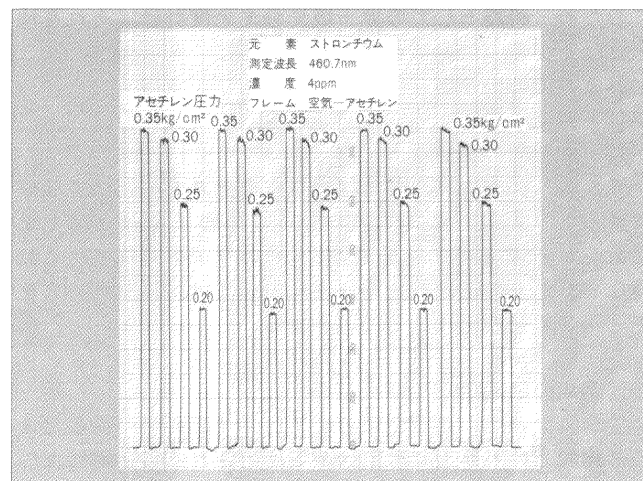


図4 アセチレンの設定圧と測定値の再現性

分析元素には、空気・アセチレンフレームで流量依存性の高いストロンチウムを選んだ。測定は、毎回圧力を変化させ、ゲージの目盛だけを合わせるによって行った。次に、日内における再現性及び7日間にわたる日間変動を同じ方法により求めた。その結果は表1に示すとおりであり、バーナの燃焼条件を確実に再現できているといえる。

表1 測定値の日間偏差

日間偏差: 202.1 ± 4.3, 2.1%

日付	平均値 + 標準偏差	C.V.(%)	測定回数
1	202.5 ± 1.1	0.5	10
2	193.8 ± 0.9	0.4	"
3	207.8 ± 1.3	0.6	"
4	203.1 ± 0.9	0.4	"
5	199.6 ± 1.7	0.9	"
6	203.0 ± 1.2	0.5	"
7	204.2 ± 2.0	1.0	"

Sr 4ppm; C₂H₂: 0.35kg/cm²
アセチレン

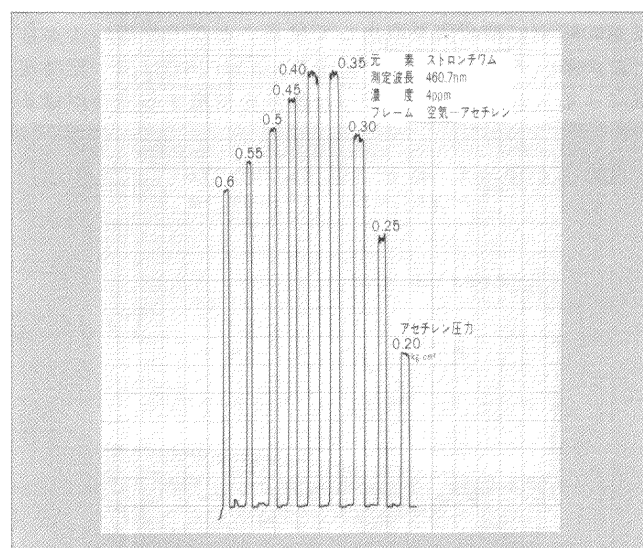


図5 アセチレンの設定圧と吸収感度

なお、測定に先立って、アセチレン流量の最適値を求めるため、アセチレン調圧器の圧力を $0.2 \sim 0.6 \text{ kg/cm}^2$ の間で変化しストロンチウム 4 ppm の感度変化を調べた。その結果を図 5 に示す。

図 5 より、ストロンチウムは圧力 0.35 kg/cm^2 において感度が最大となる。表 1 の日間変動を求める測定は、図 4 に示された方法で、最終的に、圧力 0.35 kg/cm^2 にセットしたときの記録計の読みを求めたものである。

4. 新しい機能

従来装置から得られる信号が必ずしもすべて原子の共鳴吸収現象によるものでないことが知られているが、^{3), 4)} 1970 年頃から、原子の共鳴吸収以外の減光現象による信号成分を区別し、消去する技術の開発が行なわれている。幾つかの方法の中の一つとして、連続光源を用いる方法がある。この方法は、原子の共鳴線の波長分布にほぼ類似したエネルギー分布をもち、比較的安定した光源として重水素放電管が利用される。^{5), 6)} ホローカソードランプの原子の共鳴線の光強度分布の代表的例を図 6 に示す。重水素放電管のエネルギー分布の代表的例を図 7 に示す。試料の原子化方法としてグラフアイトアトマイザを用いる場合、試料の蒸発は 1 秒前後の短い時間に終了するため装置においては、位相差点燈される 2 個のランプの信号波形を隣り合う各サイクルで比較することが行われる。このようなダブルビーム測光においては、両ランプからの光強度が等しく balan

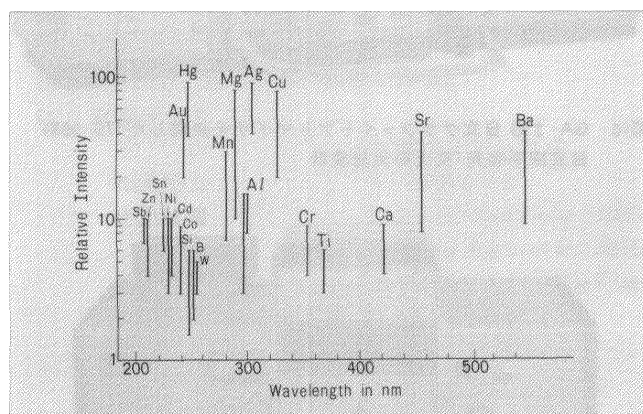


図 6 ホローカソードランプの光強度

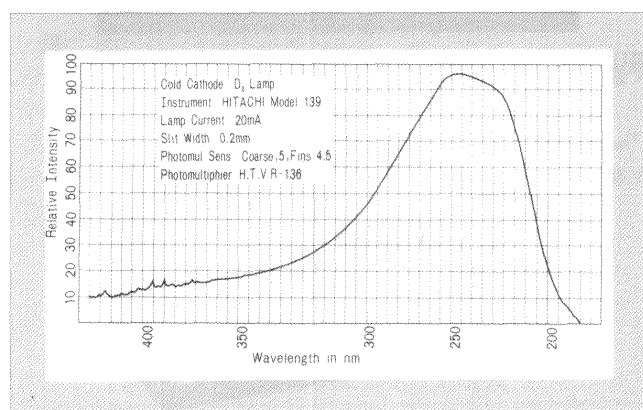


図 7 重水素放電管のエネルギー分布の代表的な例

していることが望ましい。しかし、図 6 及び図 7 に見られるように、このことは全く期待できない。

そこで、バランス方法としては、強度の高い方を減光することになるが、光量の減少は信号の S/N に関して決してメリットとならない。また、装置は一般に吸光度差 $0.05 \sim 0.30 \text{ O.D.}$ をフルスケールとする拡大を行う場合が多く、減光器による光強度のバランス操作はかなりデリケートな作業となってしまふ。そこで、このバックグラウンド吸収の除去という新しい機能を装置にもたせるに際して、従来法よりも、さらに操作性を向上させるため光強度のバランス操作を省略する方法を検討した。

4.1 信号処理回路の原理

装置の終局的目的は、Beer's Law に基づき試料中の元素濃度を求めることである。この場合、信号を Log 変換して得られる吸光度は、光線の強度に依存しないはずである。数式を用いて表わすと、

$$I_h = I_{h0} \cdot \exp(-A - B) \dots\dots\dots (4)$$

$$I_d = I_{d0} \cdot \exp(-B) \dots\dots\dots (5)$$

I_{h0} : Hollow Cathode Lamp の Resonance Line の光強度

I_{d0} : Deuterium Discharge Lamp の光強度

A : Resonance Absorption による吸光係数

B : Resonance Absorption 以外による吸光係数

となり、信号処理回路としては、(4), (5) を Log 変換してその差を求める。すなわち、

$$\text{Log}(I_h/I_d) - A \dots\dots\dots (6)$$

となる。第 1 項は光量がバランスしていると $I_{h0}/I_{d0} = 1$ となり、ゼロとなる。しかし、 $I_{h0}/I_{d0} \neq 1$ の場合でも、この値は試料に依存しない定数である。したがって、電氣的に定数計算で消去すればよい。これは光学的にエネルギーバランスさせることと等価なことである。実際の装置においては、グラフアイトアトマイザから放射される連続スペクトル $W(\lambda, t)$ があるが、 I_{h0}, I_{d0} を一定の周波数で変調し、後者は直流的であることを利用して、電気回路的に $W(\lambda, t)$ の影響を小さくしている。このような考え方に基づく信号処理回路を製作しバックグラウンド吸収の補正を行う実験を行った。

図 8 に装置のプレアンプのオシロスコープ信号波形を示す。低い信号レベルは重水素ランプの光信号である。高い

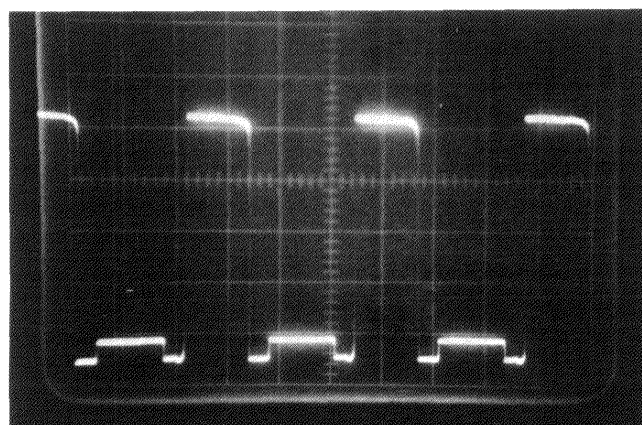


図 8 銅ランプとD₂ランプの光強度比



ほうが鉛ホローカソードランプの光信号である。図8に示された光信号のアンバランス条件で、バックグラウンド吸収の補正を行った結果を図9に示す。原子化装置としては、GA-2形日立グラファイトマイザを使用した。図9の右側に補正を行わない信号を示す。鉛元素は融点が高いため、ジュース中の有機物の灰化温度を高くとることができない。したがって、原子化時のバックグラウンド吸収が大きく表われている。図9の中央に重水素ランプによる補正信号を示す。装置としては、170-50形日立原子吸光分光光度計を使用した。バックグラウンド吸収が除かれ鉛による原子吸光信号が明りょうに取出されている。図9の左側に標準試料による検量線を示す。補正は行っていない。検量線と補正信号の比較から、バックグラウンド吸収の補正が適正に行われていることが確認される。

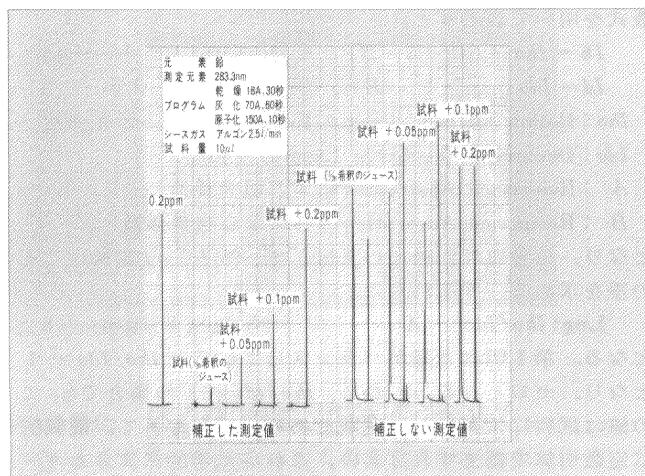


図9 重水素ランプによるバックグラウンド吸収の補正

実験に使用したGA-2形日立グラファイトアトマイザ及び170-50形日立原子吸光分光光度計を図10に示す。

図11にガス制御部の圧力計ゲージ読取方式による再現性の実験を行った装置170-10形日立原子吸光分光光度計を示す。また、図12にTime Weighted Averagingの実験を行った装置170-30形日立原子吸光分光光度計を示す。

5. 実験結果

- (1) 連続可変時定数の採用により、試料の消費時間を $\frac{1}{6}$ ～ $\frac{1}{3}$ に短縮することが可能である。
- (2) 時間加重平均化処理を行い、積分中の任意の時間に平均値を読出すことができる一種の積分器の原子吸光信号の応用結果は、効果的であることが確認された。
- (3) ガス制御部における流量計としてのロタメータを省略できることを示した。バーナ燃焼条件の設定は、圧力ゲージだけで従来ロタメータを用いていた場合と全く同様に行うことができる。
- (4) バックグラウンド吸収の補正に際して、ランプのエネルギーバランス操作を省略できることを示した。

6. 結 言

本報告では、(1)測定の迅速化、(2)測定の簡易化、(3)新しい機能の整備を目標にして製品化を行った170形日立原子

吸光光度計シリーズの特長の中から4つの項目を選んで報告した。3つの機種から成るこのシリーズは、分析の目的に応じて使い分けることにより、十分な経済性をもたせることができる。

重金属による自然環境の汚染の進行をできるだけ早く阻止し、積極的に環境を改善して行くための道具として、各分野において御活躍される分析者各位の170シリーズに対するご愛顧をお願いして報告の結びとしたい。

参考文献

- 1) 化学機械の理論と計算、亀井三郎編
- 2) Schönborn & Colburn, Trans. A. I. Ch. E., 35, 359 (1939)
- 3) David, D. J.: Analyst (London), 86, 730 (1961)
- 4) Willis, J. B. (David Glick, Ed.): "Methods of Biochemical Analysis", Vol. 11, (1964), (Interscience, New York)
- 5) Kahn, H. L.: At. Abs. Newslett., 7, 40 (1968)
- 6) 内野, 小泉: ぶんせき, 1, 29-33 (1975)

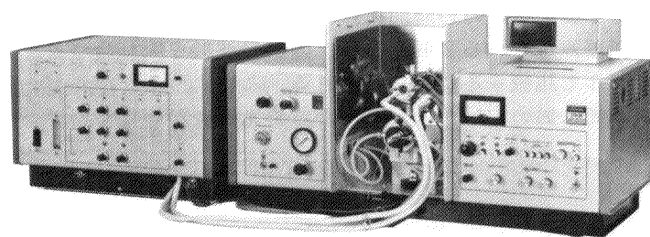


図10 GA-2形日立グラファイトアトマイザを装着した170-50形日立原子吸光/炎光分光光度計



図11 170-10形日立原子吸光分光光度計

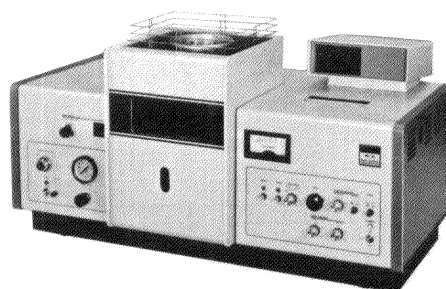


図12 170-30形日立原子吸光/炎光分光光度計



U.D.C. 543.544.4.084.82

633形 日立高速液体クロマトグラフ

藤井 芳雄* 嶋田 三男* 鴈野 重威**

1. はじめに

液体クロマトグラフィはガスクロマトグラフィに比べて、

- (1) 分子量が 300 より大きい物質を容易に分析できる。
- (2) 熱に不安定な物質でも分析できる。
- (3) イオン性成分はイオン交換法で分析できる。

など、多くの利点があることから、近年急速に普及してきた。また、その装置も、ポンプの高圧化、検出器の高感度化、充てん剤の高性能化などにより、広い範囲に応用されるようになってきた。一方、従来研究用としての性格が強かった液体クロマトグラフが、最近では現場の品質管理など、ルーチン分析用として使用される傾向も強くなってきている。

そこで、装置をできるだけ小形コンパクトにし、操作をより簡便化した高性能簡易形高速液体クロマトグラフが必要となってくる。633 形 日立高速液体クロマトグラフ（以下「633 形」という）はこうした要望に応じて開発された装置である。

2. 主な仕様

633 形の主な仕様は次のとおりである。

(1) 定量ポンプ

方 式	往復ピストン方式
吐出圧力	0～350kg/cm ²
吐出流量	0.3～3.0 ml/min (50Hz) 0.36～3.6 ml/min (60Hz)
流量安定度	±1%または±0.01 ml/min
負荷による流量低下率	0.1%/kg/cm ²
接液部の材質	ステンレス 316, ルビー, サファイア, テクロン

(2) 圧力計

圧力目盛範囲	0～400kg/cm ²
安全装置	上限安全接点付

(3) インジェクタ

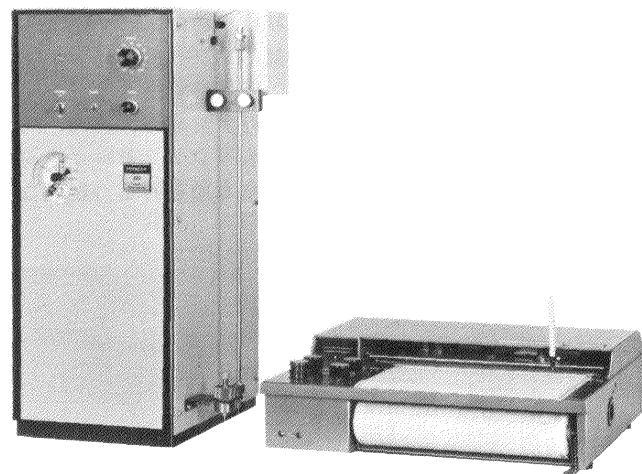
オンストリーム	セブタム / シリンジ注入 (最大 100kg/cm ²)
ストップドフロー	シリンジ注入 (最大350kg/cm ²)
オンカラム	セブタム / シリンジ注入 (最大 100kg/cm ²)

(4) カラムと充てん剤

カ ラ ム	2.6mm ID×500mm	1 本
充てん剤	日立ゲル #3010	4 g

(5) UV モニタ

方 式	ダブルビーム方式
-----	----------



633 形 日立高速液体クロマトグラフ

波 長	254nm
光 源	低圧水銀ランプ
受 光 器	シリコンフォトセル
フローセル	材質石英, 光路長 10mm
レ ン ジ	NL (ノンリニア), 0.64, 0.32, 0.16, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, R (リサーチ), AUFS
ノ イ ズ	±0.00005 AU (1ml/min, メタノール)
ドリフト	±0.0002 AU/0.5h (室温一定の場合)

(6) 記 録 計

形 式	056 形 1 ペン方式
入力レンジ	10mV
チャート速度	2.5, 5, 10, 20, 40, 80 mm/min

(7) 電 源

633 形本体	100V 50/60Hz 2 A 最大
---------	---------------------

(8) 大 き さ、重 量

633 形本体	320(幅)×320(奥行)×600(高さ) (mm), 約27kg
記 録 計	434(幅)×442(奥行)×137(高さ) (mm), 約10kg

3. 装置の概要

3.1 定量ポンプ

本装置の定量ポンプは 1 秒サイクルで駆動する往復ピストン方式である。ポンプヘッド部は内容積がわずか 50μl で、リサイクルクロマトグラフィが効果的に適用できる。流量

* 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部

** 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部 主任技師, 理博

はピストン方向と直角に位置したマイクロメータ式ツマミで任意に設定できる。この種のポンプは、負荷圧力が大きいと流量が低下する傾向があり、例えばカラム交換など、負荷が変わる毎に流量調節が必要である。

3.2 流路系

図1に本装置の流路系統図を示す。溶媒はエアトラップにより気泡を除去したのち、定量ポンプで吐出され、インジェクタで試料が注入されたカラムに導入される。カラムで分離された成分は、検出器により検出され、ピークとして記録計に記録される。一方、定量ポンプの直後にはT字管があり、ここからダンパコイル、圧力計を通してドレインバルブに通じている。このバルブは、溶媒の入換え、流路系の洗浄、気泡の除去、それにストップドフローインジェクションの際の圧力開放など、多様な用途をもつ便利なものである。

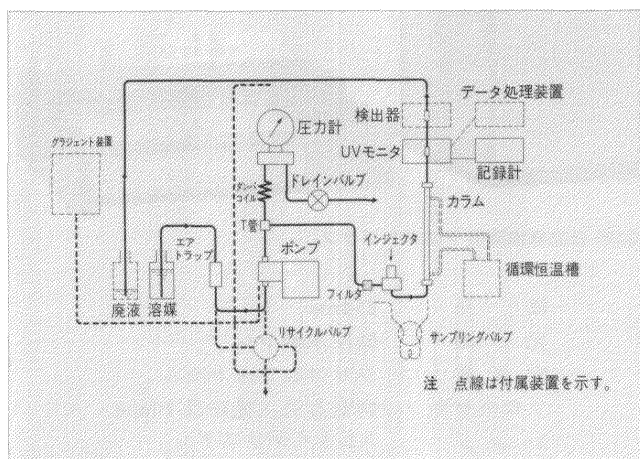


図1 633形 日立高速液体クロマトグラフの流路系統図

3.3 UVモニタ

本装置は波長254nmのUVモニタが組込まれている。図2にその光学系を示す。水銀ランプの1点から出た光はレンズにより2本の平行光線となり、フローセル、フィルタ

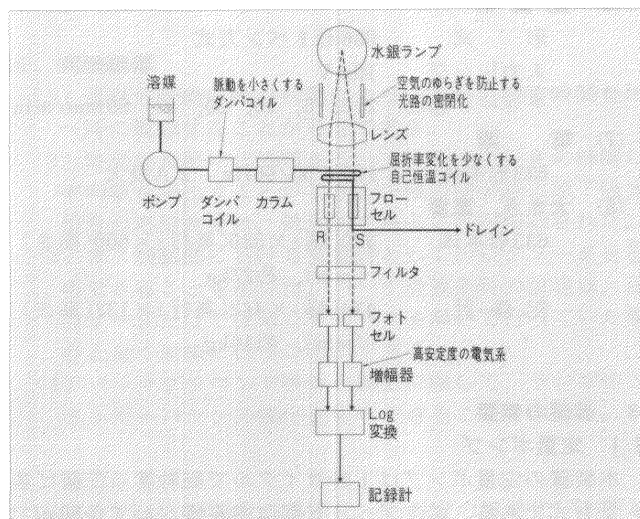


図2 UVモニタの光学系（高感度化の手法）

を通して、フォトセルに達する。フィルタはランプから発生する254nm以外の輝線を除くために設けられている。フローセルのサンプル側に試料成分が通ると、この吸光度がレファレンスのそれ（通常は空気）と比較され、Log変換されて記録計にピークとして現われる。

3.4 付属装置

633形には多くの付属装置が用意され、用途や目的に応じて適用できるようになっている。例えば、グラジェント装置、分取りサイクル装置、サンプリング装置などがある。また、RIモニタ、波長可変流動光度計、スキャン光度計、クローメトリックモニタなど各種検出器と併用することも可能である。このほか、データ処理装置、カラム恒温槽などを用いることによって、多様な応用ができる。

4. 高感度化手法

感度を高めるには、ノイズを低減することによって実現される。ノイズの低減は検出器ばかりでなく、装置全体について検討されなければならない。633形は、次の点について検討を加えている。その要約は、前出の図2に示すとおりである。

4.1 光学系の密閉化

光学系では、ランプからの熱によって発生する空気のゆらぎ現象を無視することができない。一般に、光路が長いと、途中の熱変化による空気のゆらぎ、空気中の浮遊物による光の散乱、振動などによってノイズが拡大される。そこで、まず、光路をできるだけ短縮するとともに、ランプ—フォトセル間を一体構造とし、二重にしゃへいした。これによって熱勾配が小さくなり、空気のゆらぎによる屈折率変化を最小限に抑えることができた。

4.2 電気系の高安定化

ランプ電源、増幅器にはそれぞれ高安定度の電源を用いている。また、フォトセルには低ノイズ・高感度のシリコンフォトセルを用いている。この素子はOリングで完全に密閉されたブロックに内蔵され、温度、湿度の影響を少なくしている。

4.3 ダンパコイル

ポンプから発生する流量の脈動はダンパコイルで吸収している。ダンパは、通常、容積変化可能な、例えばベローズ、空気ダンパ、湾曲した偏平管などが用いられているが、633形は内径2.1mmの真円管を用いている。すなわち、脈動平滑回路の抵抗源としてカラム抵抗及び抵抗コイル、コンデンサとしてダンパコイル、圧力計のブルドン管、ダイヤフラムを用い、その複合作用として脈動エネルギーを吸収している。一定の容積があれば、真円管であっても、液体の圧縮率、管固有のヤング率などによりダンパ効果のあることが確かめられた。これによって、脈動ノイズは約1/2に小さくすることができる。

4.4 自己恒温フローセル

ベースラインに脈動のノイズが現われるのは、フローセルに入る流入液の温度が脈動に同期して変化するため屈折率変化（熱による流入液のゆらぎ）を起こし、光量に変化するためである。そこで、フローセルの流入液温度をセル内のそれと等しくするため、流入液パイプをフローセルの



周囲に巻付けたものが自己恒温フローセルである。通常フローセル内部温度は外気温より5～10℃高い。以上により、流量に多少の脈動があってもそれによる光量変化を少なくすることができる。この装置により、脈動によるベースラインノイズは約 $\frac{1}{8}$ にすることができた。

5. 応用例

以下いくつかの測定例について述べる。

図3は、日立ゲル#3011を用い、測定レンジ0.005 AUFSで芳香族化合物を高感度で分析した例である。

図4は、日立ゲル#3011を用いてステロイドをレンジ0.005で高感度分析をしたものである。

図5は、日立ゲル#3011を用いてフタル酸エステルをレンジRで高感度分析したものである。レンジRは研究用（リサーチの意で、性能は保証していない。）として設けられたもので事実上はレンジ0.0025に相当する。

図6は、日立ゲル#3011-Oを用いてP-ヒドロキシ安息

香酸エステルを分析した例である。#3011-Oは、#3011に水酸基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）を導入したもので、有機溶媒系にも水系にも使用できるという特長がある。

図7は、日立ゲル#3011-Cを用いて、dopa, Noradrenaline, Adrenaline, dopamineを分析した例である。#3011-Cは、#3011にカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）を導入して、弱酸性陽イオン交換樹脂としての働きをもたせたもので、移動相に、有機溶媒系または水系（緩衝液）も使えるものである。

6. おわりに

以上に述べたように、本装置はルーチン分析に適するように、小形コンパクトで操作がやさしく、現場のどこにも設置できるようにしたものである。そのうえ、検出感度が高く、高級機なみのバリエーションを備えているので、広い範囲にわたり、多様なルーチン分析に活用できるものである。

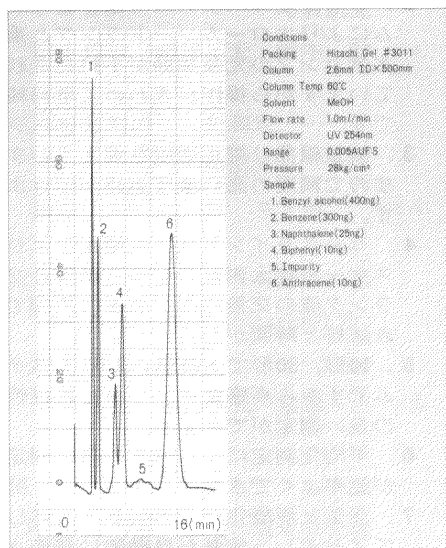


図3 芳香族化合物の高感度分析

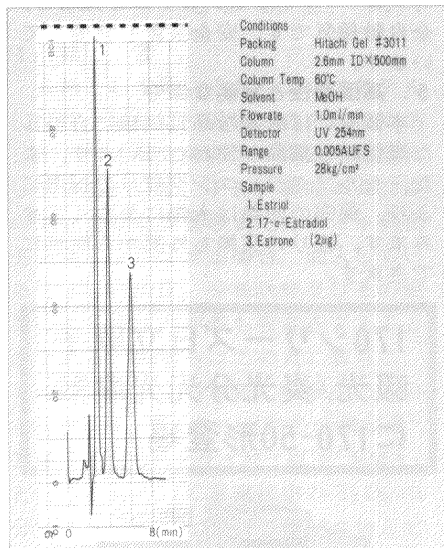


図4 ステロイドの高感度分析

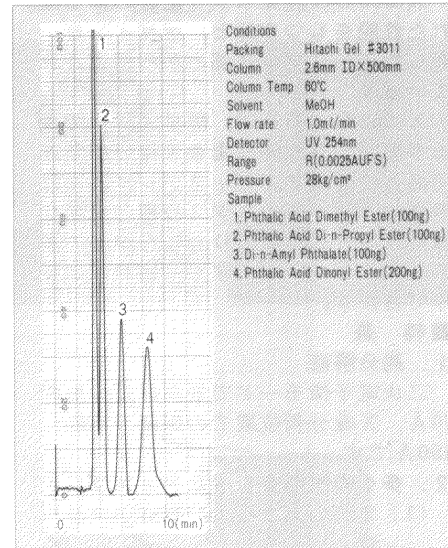


図5 フタル酸エステルの高感度分析

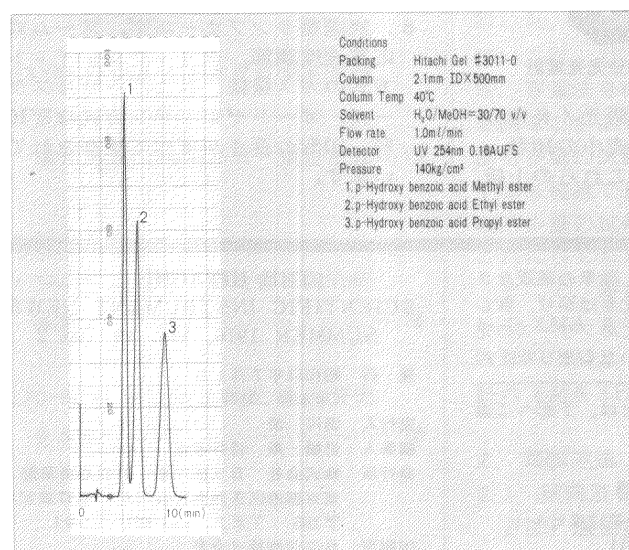


図6 日立ゲル#3011-Oによるフタル酸エステルの分析

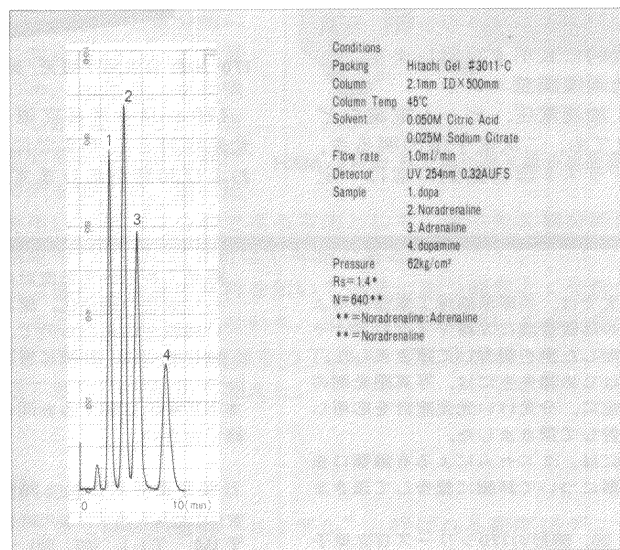
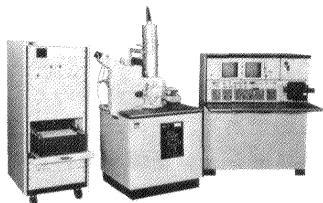


図7 日立ゲル#3011-Cによるカテコールアミンの分析

Topics

高分解能(70Å保証) 豊富な機能を備えた X-560形 日立微小部 走査X線分析装置



X-560形 日立微小部走査X線分析装置

X-560形は、従来より定評のある優れた性能をもつ本体と、デザインを一新したディスプレイ部とから構成されています。

X-560形の特長は、簡単に操作できる多機能、高性能な走査X線分析装置であることです。ディスプレイ部には最新のエレクトロニクス技術と自動化設計を取り入れており、したがって多機能化にもかわいわず、一層簡潔に操作できます。

■特長

1. 高分解能

二次電子像モードで最高保証分解能70Å、X線分析位置での保証分解能、150Åです。

2. 多くの機能をもったディスプレイ

(1) 2個の大きな大形観察用ブラウン管

(2) 自動データ表示ユニット

加速電圧、倍率スケール、フィルムナンバーを、ブラウン管、写真に自動的に表示・記録します。

(3) 自動画像調整ユニット

試料、加速電圧、ビーム電流などを変えても、二次電子像の明るさ、コントラストは自動的に常に一定

に保たれます。

(4) フルラピッド・スキャン

画質の良い静止像を、大形ブラウン管で観察できます。

3. 高性能なX線分析装置

(1) 高精度X線分析

短いワーキングディスタンス位置でX線分析を行ないますので、大きいプローブ電流でしかも小さなプローブ径でX線分析を行うことができ、高精度のX線分析が可能です。

(2) タンデム方式X線検出器

X線検出器は、軽元素分析用と重元素分析用の二つの検出器を、直列に連結した方式となっているので、どの元素も高感度でX線検出ができます。

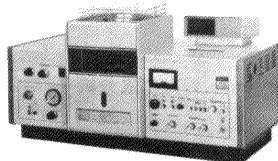
4. 全自動排気システム

ニューマティックシステムを採用し、全自動排気です。安全装置も完備しています。

5. 高信頼性と容易な保守

本装置には厳密な品質試験に合格した高信頼性部品が使われています。また、セルフクリーニング絞りの採用により、保守の回数は大幅に少なくて済みます。絞りの交換も外部から簡単にできます。

170シリーズ日立原子 吸光/炎光分光光度計 に170-50形登場



170-50形 日立原子吸光/炎光分光光度計

170シリーズ日立原子吸光/炎光分光光度計としてすでに発売中の10形、および30形がありますがこれらの上級

モデルとして50形を開発しました。本装置は10形、および30形の技術をベースとしてこれにバックグラウンド自動補正機能を加えています。これによってバーナを用いる測定はもちろんですがとくにグラフアイトアトマイザを用いる測定において精度の高い分析値が得られます。しかも、ホローカソードランプと重水素ランプの光量バランスに新方式を採用しており、操作法は従来装置に見られない単純さです。また検量線の曲り補正、あるいはベースラインのドリフト補正という機能も備え、精度、および能率をいっそう高めています。

■特長

1. 重水素ランプを用いたバックグラウンド自動補正によって信頼性の高い分析値が得られます。

2. チャンネルバランスフリーシステムによりホローカソードランプと重水素ランプの光量調節が不要化されていますから操作がきわめて単純です。

3. 検量線曲り補正機能を備えていますので精度の高い濃度直読ができます。

4. ベースラインドリフト補正によりスケール拡大測定のと看も試料とブランク液の交換時期が適確に把握でき試料と時間が節約されます。

5. 10形、30形で実証済のTICシステムですから高感度で、しかも再現性の良い測定ができます。

6. 平均化測定により精度の高い測定が能率よくできます。

7. 空気と亜酸化窒素の切替と連動してアセチレン流量が自動的に調節されるシンクロバルブ方式を採用しています。

8. 無調整ランプホルダ、ズーム式応答速度調節、クイックジョイント方式のガス接続、ユニバーサルスケール、オートゼロボタン方式など10形、30形の良さがすべて生かされています。

〈編集後記〉

■本号の報文では、兵庫県繊維工業指導所より、繊維の品質管理にX線マイクロアナライザを応用した例を報告して頂きました。

■鉛山先生はじめ諸先生には、写真感光剤のリン光測定に、分光けい光光度計を応用した例を報告して頂きました。

■菊池先生には、ミニセムによる有棘顎口虫の形態観察について詳細に報告して頂きました。

■170-10、30、50形の170シリーズ日立原子

吸光/炎光分光光度計は、従来の装置をさらに測定の迅速化、簡易化をはかり、新しい機能を加えたもので、このシリーズの完成を機会に、詳細に解説いたしました。

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 精機部

東京都港区芝西久保桜川町2 第17森ビル
〒150 TEL (03) 501-5311

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SUMMER 1976, Vol. 19 No. 2

発行 昭和51年7月1日
(年4回 発行)

発行人 湯川 清

編集人 岩橋 勲 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