

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

AUTUMN 1976
VOL.19 NO.3

目次

巻頭言

大気汚染研究と計測機器……………奥田典夫…1

報文

γ-GTPのKinetics測定に関する
検討——703型日立酵素反応速
度測定装置について……………高橋 浩
山本慶和 村上公江 高畑藤也…2
ガスクロマトグラフによる塩化ビ
ニールモノマー、スチレンモノマ
ーの分析…平田源蔵 千徳一夫…5
ガラスキャピラリーカラムの応用
分析……………高橋秀夫 平野昌代 広田邦男…10
ポラスポリマーによる合成樹脂
オリゴマーの分析……………塚田勝男 藤原喜延 隅野重威…13

解 説

H-700型日立200kV電子顕微鏡…
勝田禎治 富田正弘 上村昌司…15

トピックス

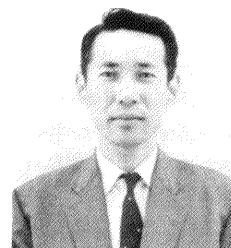
R-40型日立高分解能核磁気共鳴装
置……………18
R-42型日立高分解能核磁気共鳴装
置……………18
164型日立ECDガスクロマトグラ
フ……………19
834型日立クロマトデータ処理装
置……………19
700型日立ハイスタット……………19
678型日立尿自動分析装置……………20

巻頭言

U.D.C. 614.71/72:543.08

大気汚染研究と計測機器

奥田典夫*



国立公害研究所が筑波学園都市で活動を始めてから早くも2年になろうとしている。大気汚染の動植物に対する影響を調べる動物トロン及び植物トロンが完成して、一部ではすでに研究を始めている。光化学スモッグの生成過程をモデル大気に人工太陽光を当てて再現しようとするスモッグチェンバーは、現在、建設中であり、大気中の汚染物質の拡散の様子を調べるための回流式環境風洞は設計を終って建設にとりかかろうとしている。気相光化学の研究から環境科学の分野に移って、大気環境の研究室づくりと研究設備の設計をやりながら、環境計測について、いくつかの問題にぶつかったので、それをご紹介し、計測の専門家のご協力をお願いしたい。

実験室内で気相反応の研究をしていた者が環境大気の問題を取扱う際にぶつかる問題が3つある。第1に、汚染物質の濃度がppb程度であって、適当な分析機器がないことである。自動車排ガス、排煙中の濃度、さらには工場内の空気中の濃度に比べて、環境大気中の汚染物質の濃度ははるかに低い。例えば、NO₂、オキシダント、SO₂の環境規準は大ざっぱにいうと、20、60、13ppbである。

試料が低濃度であるために、分析の前段階として、捕集または濃縮の操作が重要になってくる。従来の化学分析の手法を用いるために、適当な溶媒中をバブルさせて捕集しようとするれば、捕集率を一定にするような測定条件を保つのがむずかしい。特に、汚染物質の常時監視を行うモニタリングセンタでは、化学試薬による発色反応の条件を一定に保つことがむずかしい。このため、米国では化学分析のように操作の工程数の多い方法を避けて、できるだけ単純な物理分析の方法に変えようと努力しているようである。この傾向は将来、ますます明りようになると思われる。現在、連続測定に用いられている直接的な分光測定は、非分散形赤外分光計による一酸化炭素の測定などがある。研究室段階では、200ないし500mの多重反射方式の長光路セルを用いて高感度のフーリエ変換赤外分光計によるppb程度の汚染物質の測定が行われている。しかし、この装置はフィールドの大気の測定器として普及させるのには高価すぎる。従来、ガス分析の研究が余り盛んにならなかったのは、測定計器が高価なことも大きな理由の一つであったと思われるが、現在の大気汚染のモニタリングも装置が高価なために、大きな制約を受けている。

環境大気を取扱う際の第2の問題点はその化学組成の複雑さにある。研究室では通常、2物質間の気体反応を取扱うだけでよかったが、大気中には問題にする汚染物質のほかに、少なくとも化学反応性に富んだ酸素と水が多量に存在する。いい

* 環境庁 国立公害研究所 大気環境部長、理博



換えれば、汚染物質の研究は微量不純物の研究であるが、その不純物を分離や測定などによって正体をクローズアップさせようとする、思いがけない妨害・干渉に出会うことがよくある。

大気中にはオゾン、二酸化窒素、パーオキシアセチルナイトレート（PAN）などの酸化性物質やSO₂、ホルムアルデヒドのような還元性物質が共存し、夏の日照の強い日には光化学オキシダントが発生して、眼の痛みなどの被害を生じるといわれている。オキシダントの主要成分はオゾンであるが、現在、用いられているオキシダント測定法ではオゾンなどのほかに、二酸化窒素も測定にかかるが、その寄与は反応に用いられる沃化カリウムの溶液の酸性度に依存している。したがって、現在のオキシダントの定量法は大気の酸化力テストではあるが、特定の物質の濃度の定量法とはいえない。

同様のことは炭化水素の測定についてもいえる。現在の炭化水素の測定法は水素炎イオン化検出器を用いているが、この方法では、ほとんどすべての有機化合物を測定してしまい、炭化水素を定量するというよりは有機性の炭素の定量をやっていることになる。環境大気をこの方法で測定すると、炭化水素のほかに光化学スモッグの生成物であるアルデヒドや溶剤に用いられた塩素化合物までもつかまえてしまう。これらをガスクロマトグラフで一つ一つ分離した後、炭化水素だけを定量することは可能ではあるが、一試料に30分以上もかかるので、この方法をモニタリングに用いることは実際には不可能である。

このように、現在の環境測定は分析手段によって対象物質の定義をせざるをえない状況にある。現在の「オキシダント」は、沃化カリウムという指示薬を酸化するだけの酸化力をもつ物質の総称であり、将来、もっと適当な指示薬が用いられるようになれば、「オキシダント」に含まれる物質の種類も変わってくることになる。また、いわゆる「炭化水素」もその誘導体を含んでいるので、化学で定義された炭化水素とは非常に違っている。したがって、環境データに化学的な考察を行う際にはいつでも「」をつけて、それが表示以上の混ぜ物があることを念頭においていないと誤った結論を引き出すことになる。大気汚染の学問的な研究を促進させるためには、一日も早く化学の分類に合った環境測定法が整備されることが望ましい。

大気は化学組成のうえで複雑な混合物であるばかりでなく、時々刻々とその組成が変化する。しかも、それは連続的に変化するのではなく、ゆらぎながら変化して行くので、動的な把握が必要である。これが第3の問題である。密閉された無風状態の反応容器を用いたり、定常状態で流

しながら反応を追跡することに馴れた者にとって、濃度の乱れのために本質的な現象を追いかける場合、とまどいを感じる人が多い。用いる測定装置が精密なものであったとしても、測定の時定数が違えば、つかまる現象も違ってくる。例えば、レーザレーダのように時間分解能10⁻⁸秒の装置を用いても、その短い瞬間の値は余り意味がなく、むしろ上空を流れる気団中の汚染物質の濃度の平均値が必要なので、何分間かの測定の平均値を取らなければならない。また、逆に、どんなに精密な測定値でも1点だけでは偶然的なものに過ぎないので、科学的な意味をもたない場合が多い。

光化学スモッグの発生の子報を行なうためには地上の汚染状態だけでなく、上空の風向、風速、温度のような気象要素とともにNO_x、「炭化水素」のような反応に関与する物質の濃度を測定して、大気汚染の三次元マップを作る必要がある。これまで、上空の観測はカイツーン、低層ゾンデ、飛行機、ヘリコプターで行ってきたが、風の強い日にカイツーンを上げることはできないし、飛行機を常時監視に用いることは経済的に不可能である。現在のところ、気象条件に妨げられないで上空の汚染が観測できる方法は、台風を監視するレーダーのように、地上から電磁波や音波を送って調べるリモートセンシングの方法が一番有望のように思われる。例えば、逆転層を調べるための音波レーダやミュー散乱によるレーザレーダ、汚染物質の濃度を測定するためのラマン散乱によるレーザレーダなどがあるが、モニタリングセンターに設置するまでに実用化するためには、多くの問題を解決しなければならない。米国ではコロラド州ボルダーにある NOAA の環境科学研究所の一分所である Wave Propagation Laboratory が100人近い研究者を集めて、リモートセンシングの理論と実験に本格的に取り組んでいる。

以上に述べたように、大気中に存在する環境濃度の汚染物質を測定するための計測器の決定版はまだ存在しないといつてよいが、大気汚染が問題になるような低層大気中の光化学スモッグのような化学現象やNO_xやSO₂の移流拡散のような物理現象を研究するためには、この目的に適したガス分析装置の開発が極めて重要である。特に、常時監視のためのモニタリングセンターに設置する装置にはメンテナンスの問題で工夫が要求されるし、大気の挙動を十分に考慮したサンプリング方法の開発を行う必要がある。

化学者の目から見ると、大気汚染の研究は緒についたばかりで、わからないことばかりである。計測の専門家の方々が大気環境計測に興味をもたれて、大気汚染の研究にご援助くださるよう、改めてお願いしたい。

報 文

U. D. C. 612.128—087.5:681.785.433.4.087.9
577.152.232.044:541.127.1.082.534

γ-GTPのKinetics測定に関する検討 ——703型 日立酵素反応速度測定装置について——

* 天理よろず相談所 臨床病理部長、医博
** “ 臨床病理部
*** 日立製作所 那珂工場 光装設部

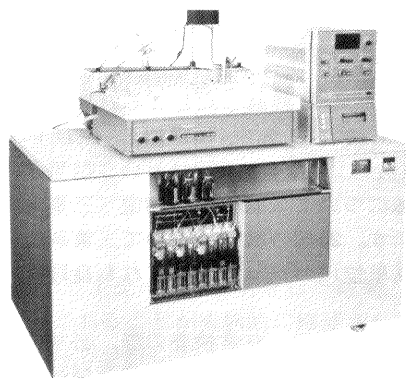
高橋 浩* 山本慶和** 村上公江** 高畑藤也***

1. はじめに

臨床検査は *bed side* (臨床) における診断と極めて密接な関係を持ち、臨床診断とタイミングを一致させるために分析は迅速に行わなければならない。特に、最近、処理検体数の増加が著しく、検体処理スピードを向上させることが重要な課題となっている。

当検査室では、この課題にこえて、検体を受付けてから3時間以内に測定結果が報告できる体制を確立しようとしている。50年秋に716型日立自動分析装置、703型日立酵素反応速度測定装置、701型日立システム光度計などの分析機器を導入するとともに、臨床検査用データ処理システム(K.T.M. システム)を確立し、51年3月以来ルーチン分析を実施している。

このほど、703型 日立酵素反応速度測定装置 (以下703形という) において、 γ -GTP (γ -Glutamyl trans-peptidase) の分析を行い、いくつかの知見を得たのでここに報告する。



703型 日立酵素反応速度測定装置

2. 703型の概要

703型は2波長測光方式を採用し、酵素活性の反応速度による測定を自動化した装置である。当検査室では、ピペッタ、ディスペンサ部の配置を若干変更して使用している。

703型の動作原理は図1に示すとおりである。サンプルラインにセットしたそれぞれのサンプルカップから、ピペッタで一定量の血清が分取される。分清された血清は第1試薬とともに反応容器 (試験管) 中に吐出され、37°Cの恒温水槽中で加温される。15分間予備加温された後に、第2

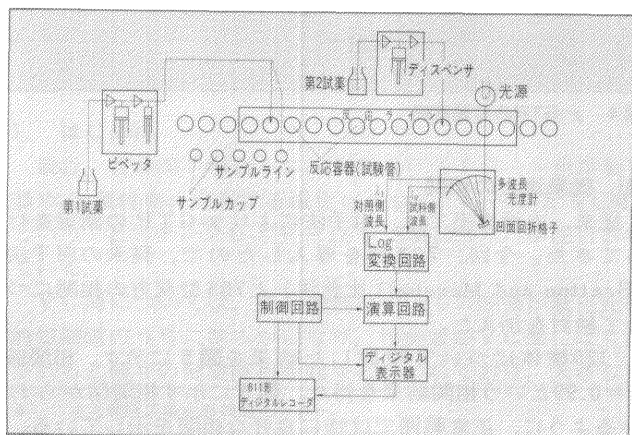
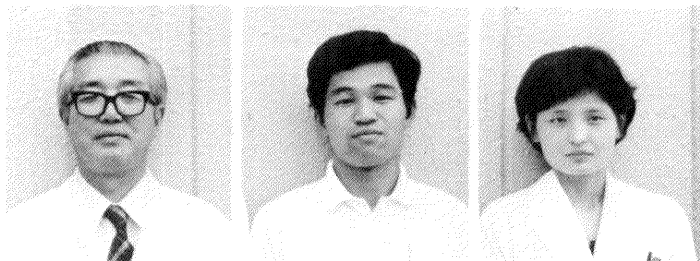


図1 703型の動作原理



試薬がディスペンサで添加され、かくはんが行われる。測光位置で吸光度の変化量 (反応速度) が測定される。2波長測光により得られた吸光度の変化は、演算回路で計算されデジタル表示器に分析結果として表示される。703型の演算方式には特長があり、64個の点のデータを取り込んで各2点の吸光度の差すなわち、32個の吸光度の差 (一定時間当り) の信号を求め、これを1分当りの変化量に換算する方式をとっている。

なお、当検査室では056型レコーダを接続し、モニターとして同時記録を行わせている。

3. γ -GTPとは

γ -GTPは最近臨床的に注目されている酵素のひとつである。 γ -GTPは γ -glutamyl peptideを加水分解するとともに、 γ -glutamyl基を他のpeptideやアミノ酸などに転移するのを触媒する酵素である。人体内には広く分布するが、腎臓、脾臓に高く、肝臓の活性は極めて低いことが知られている。

γ -GTPが臨床的に注目されたのは、1960年、OrlowskiらやGoldbargらによって肝胆道疾患の診断法としての有用性が明らかにされたことに始まる。閉塞性黄疸や肝臓癌などでは高い値を示し、肝炎や肝硬変では比較的低い値を示すことが知られている。最近では、心筋梗塞などの心臓疾患における γ -GTPの臨床的意義についても検討が加えられている。

4. γ -GTPの分析法

γ -GTPはglycylglycineの存在下で、基質 γ -glutamyl-p-nitroanilideに作用してp-nitroaniline (yellow color) を生じる (下記の反応式参照)。

Kinetics 測定では、このとき生成するp-nitroanilineによる吸光度の増加を測定し、 γ -GTPの活性を求める。従来の1波長測光では、p-nitroanilineの吸光度変化を405nmまたは410nmで測定しているが、703型は2波長測光法を採用しており、測定波長は λ_1 (対照側波長) を450nm、または480nmに、 λ_2 (試料側波長) を415nmに設定して測定することにした。尚図2に反応生成物であるp-nitroanilineの吸収特性を示す。

当検査室で実施している γ -GTPの分析法を図3に示す。

[γ -GTPの酵素反応式]

γ -glutamyl-p-nitroanilide + glycylglycine

γ -GTP $\rightarrow$ γ -glutamyl-glycylglycine + p-nitroaniline

5. 実験結果ならびに考察

(1) 試験管の精度検定

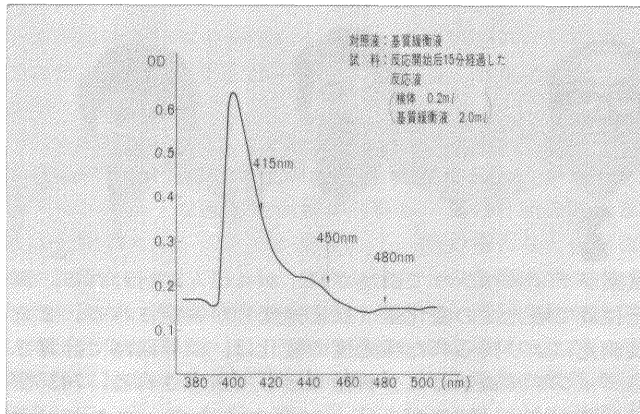


図2 p-nitroanilineの吸収特性

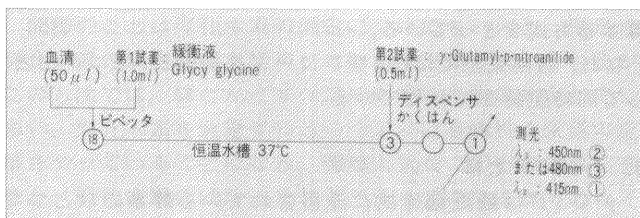


図3 γ-GTPの分析ブロック図

703型は市販の試験管を反応容器として用い、試験管のまま測定できることを特長としている。A、B、C3社の試験管(寸法 外径12mm、高さ105mm)で、その精度について実験した結果は表1に示す通りである。当検査室では最

表1 試験管の精度検定

試験管	測定結果	検体数 (n)	平均値 ($\bar{x}$)	標準偏差 (S.D.)	変動係数 (C.V.)(%)
(1) A 社 試験管	(寸法: 外径12mm高さ105mm)	50	101.02	0.80	0.79
(2) B 社 試験管		50	100.34	0.98	0.98
(3) C 社 試験管		50	99.28	0.93	0.93
(4) キズのついた試験管 リップの欠けた試験管		20	100.25	1.21	1.21

も精度の良いA社の試験管を使用している。各試験管を2回繰り返して測定した結果を表2に示す。

また、キズの付いた試験管やリップの欠けた試験管について、その精度をチェックした結果を表1の4項に示す。

なお、本検査室では、著しくキズの付いている試験管は前もって除外して使用している。

注 試験管の精度検定はいずれも下記条件で行った。

○測定試料 PSP(Phenol sulfonphthalein)アルカリ性溶液

○測定波長 $\lambda_1=600\text{nm}$ $\lambda_2=546\text{nm}$

(2) 日差変動及び同時再現性の検討

コントロール血清を用いて日差変動について31日間にわたって測定した結果を図4に示す。標準偏差、変動係数ともに良好な値を示している。標準偏差(S.D.)=0.85(mIU/ml)という結果から、日常検査において十分使用可能な性能であると考えている。また高値のコントロール血清では、平均値($\bar{x}$)=143.57(mIU/ml)、標準偏差(S.D.)=1.44(mIU/ml)、変動係数(C.V.)=1.00(%)という結果を得た。

表2 二重測定による試験管の精度検定データ

試験管番号	第1回目測定データ	第2回目測定データ
001	0099	0099
002	0100	0100
003	0099	0099
004	0101	0101
005	0100	0100
006	0100	0100
007	0099	0099
008	0101	0101
009	0101	0101
010	0100	0100
011	0100	0100
012	0099	0099
013	0100	0100
014	0102	0102
015	0100	0099
016	0100	0100
017	0100	0100
018	0101	0101
019	0100	0100
020	0103	0103

同時再現性について検討したところ21回の同時測定で、平均値($\bar{x}$)=35.10(mIU/ml)、標準偏差(S.D.)=0.70(mIU/ml)、変動係数(C.V.)=2.0(%)という結果を得た。さらに、患者検体について3回繰返し測定(三重測定)した結果を表3に示す。20個の検体について三重測定を行ったが、低単位から高単位にわたって、いずれも良好な結果が得られた。

なお、当検査室では、日常検査の際、必ずコントロール血清で分析値のチェックを行い、装置及び試薬に異常がないことを確認している。

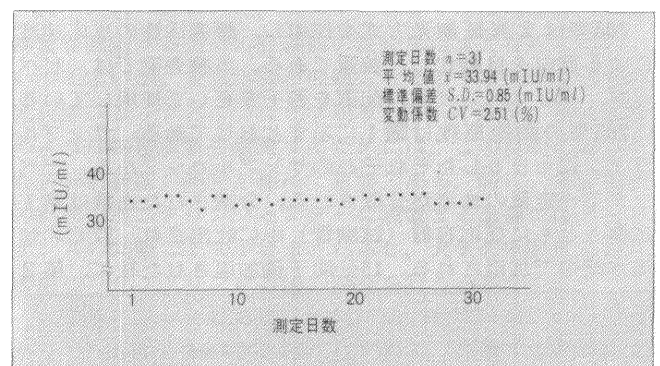


図4 γ-GTPの日差変動

(3) 従来法との相関

従来、当検査室では、用手法によりγ-GTPの測定を行ってきた。今回、703型を導入したので、従来の用手法(Bratton and Marshall 比色法)と703型双方の相関について検討を加えた。

125検体について検討した結果を図5に示す。相関係数 $r=0.99$ という相関結果を得た。図5に示す相関図からわかるように、正常範囲では特に良好な相関を示している。この結果から、703型の測定値は、従来当検査室で行って



きた用手法分析の測定値と十分な相関があり、日常検査の成績として有効であることが判明した。

表3 γ -GTPの三重測定結果

単位 mIU/ml

検体番号	測定値			平均値 ($\bar{x}$)	標準偏差 (S.D.)	変動係数 (CV)(%)
	第1回	第2回	第3回			
1	31	32	32	31.67	0.58	1.82
2	161	164	163	162.67	1.53	0.94
3	322	320	324	322.00	2.00	0.62
4	55	56	56	55.67	0.58	1.04
5	347	348	349	348.00	1.00	0.29
6	24	24	25	24.33	0.58	2.37
7	343	340	333	338.67	5.13	1.52
8	46	45	47	46.00	1.00	2.17
9	17	18	17	17.33	0.58	3.33
10	43	44	44	43.67	0.58	1.32
11	12	14	12	12.67	1.16	9.12
12	54	55	54	54.33	0.58	1.06
13	112	116	111	113.00	2.65	2.34
14	42	42	42	42.00	0.00	0.00
15	768	755	765	762.67	6.81	0.89
16	14	12	14	13.33	1.16	8.67
17	276	282	284	280.67	4.16	1.48
18	63	63	61	62.33	1.16	1.85
19	9	10	10	9.67	0.58	5.97
20	62	64	66	64.00	2.00	3.13

6. おわりに

703型について上記の実験検討をした結果、 γ -GTPの日常検査に有用であることが実験的に確認された。また、従来用手法において分析してきた γ -GTPの測定結果との間にも高い相関関係が得られた。

血清中の酵素の生化学分析は、Kinetics測定による方法が注目されているが、日常検査に採り入れるにはまだ十分な検討がなされていない。今回、当検査室では703型で

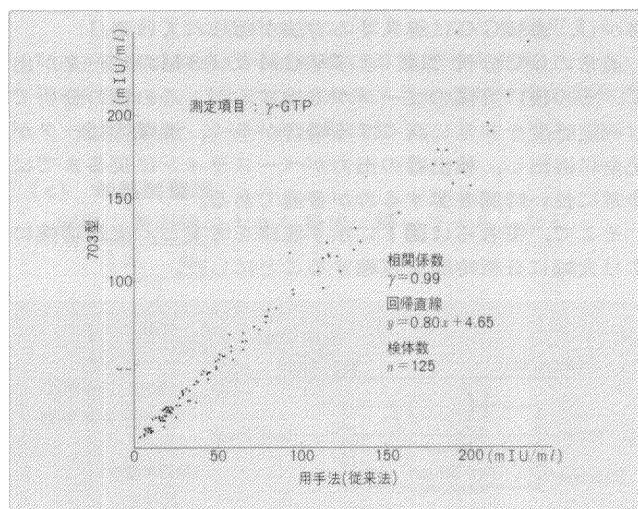


図5 用手法(従来法)と703型との相関

γ -GTPのKinetics自動測定を可能にしたのを契機として、他の多くの酵素の分析についても検討を加えたい。

同時に臨床検査システムの一環として703型の能力をフルに発揮できるような使用方法についても十分検討したいと考えている。

参考文献

- 1) Orłowski, M., & Szewczuk, A. : Clin. Chim. Acta. 6 430~432 1961
- 2) Goldbarg, J. A., Friedman, O. Pineda, E. P. et al Arch. Biochem. & Biophys., 91 61~70 1960
- 3) Szasz, G. : Clinical Chemistry 15 No.2 1969
- 4) Plomteux, G. & Heusghem, C. : Ann. Biol. Clin. 30 188 1972
- 5) 臨床病理 : Vol. 20 補冊 1972. 10.
- 6) Clin. Chem. Acta. 26 293~296 1969

U.D.C. 543.544.42.84.83:[678.067::621.798.1:613.2/3]
542.322.021.32+547.538.141].064

ガスクロマトグラフによる 塩化ビニルモノマー、スチレンモノマーの分析

1. はじめに

最近、食品用の塩化ビニル樹脂及びスチロール樹脂製容器や、包装材中に残存する塩化ビニルモノマー(以下「VCM」という)とスチレンモノマー(以下「SM」という)が注目されている。

VCMについては、その毒性についての評価が最近比較的短期間のうちに明らかになり、作業者がVCMにばく露されると種々の健康障害を起すといわれており、大きな社

平田 源蔵* 千徳 一夫**

会問題となっている。

このような状況から、ガスクロマトグラフ(以下「GC」という)でVCM及びSMを短時間に測定することについて検討したので、ここにご報告する。

2. 装置と分離管について

2.1 装置

VCM, SMは、GCの水素炎イオン化検出器(FID)に高い感度を示す。

このため、これらをGCで分析する場合、試料を溶媒で

* 日立那珂工場応用技術センター

** 日立那珂工場充装設計主任技師、理博

溶かし、直接GCに導入する方法がとられている。

通常のGC分析では、まずVCM及びSMのピークが出て、その後に溶媒のピークが溶出するが、この種の分析では測定感度を非常に高くする場合が多く、溶媒のピークが完全に溶出し、検出器の出力がベースラインに戻るまでに非常に長い時間を要するのが普通である。

そこで、筆者らは図1に示す流路を考案し、流路切換により大幅に分析時間を短縮することにした。

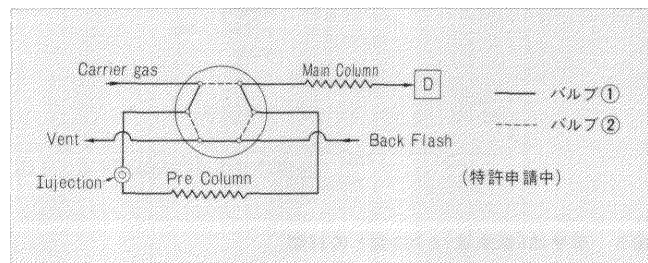


図1 バックフラッシュ流路図

流路切換の方法には種々あるが、従来の方法は、流路切換時のベースラインの変動を少なくすることを主に考えた流路であった。しかし、それよりも重要なことは、試料注入口及びその配管パイプなどに残留する溶媒を次の試料注入までに完全にキャリアガスで洗浄できる流路を組むことであり、試料注入口及びその配管をバックフラッシュ流路に入れ、洗浄することが必要である。特に沸点の高い溶媒を使用する場合、その効果は大きい。

2.2 分離管(カラム)

2.2.1 VCM分析用カラム

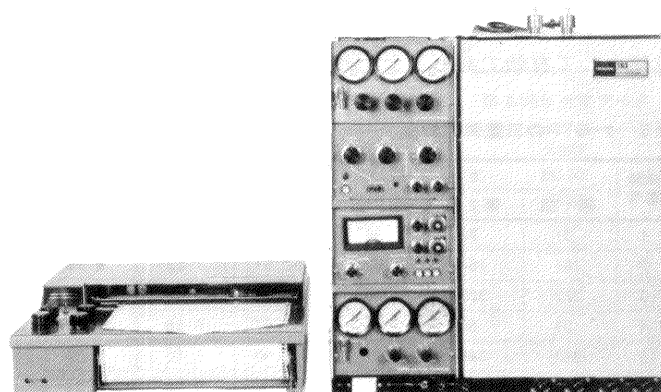
VCMを分析する場合の分離管(カラム)には種々のものが使用されている。表1にヘッドスペース法による食品中のVCMの分析条件とカラムの種類を示す。

表1 VCMの分析用カラムの例

試料	分析条件	カラム 充填剤	検出限界 (ppb)	文献
植物油	75°C (加温) 20分	5% OV-101 /chromosorb W (80/100) 10% Apeazone L /chromosorb W Porapak Q (80/100) カラム長さ 1.8m	5-10	1
油脂	50°C 30分	15% Ucon oil LB 550X /chromosorb W (100:120) 4m	-	2
大豆油 アルコール 飲料	40°C 12時間	5% PEG 20M /chromosorb 101 chromosorb W AW (DMCS) 3m	-	3
大豆油	50°C 1時間	15% Polypropylene glycol chromosorb W AW (60/80) 2m	-	3
水	30°C 1時間	25% DiDP + 0.5% Atpet 80 /Diatomite C HMDS (60-80) 3m	1	3

2.2.2 SM分析用カラム

試料中の含有成分にもよるが、ポリマ中の残存モノマを測定する場合は、芳香族及び含酸素化合物が共存するため、強極性の固定相を使用したほうが好ましい結果が得られる。SMの分析によく用いられるカラム充填剤の一例を次に示す。



163型 日立ガスクロマトグラフ

- (1) 20%PEG-20M/chromosorb W-AW (60/80) 2~4m
- (2) 20%DNP / " "
- (3) 20%BDS / " "

3. 分析例

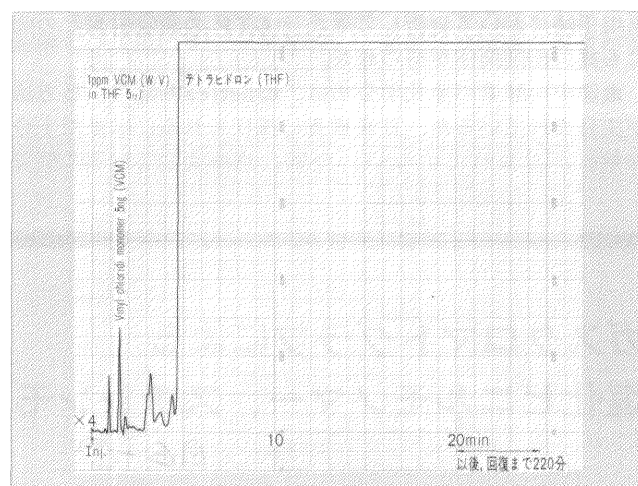
3.1 VCMの分析

3.1.1 標準溶液の分析

図2は市販品のVCM(エタノール溶液)をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、1ppm(W/V)溶液を作り、通常の分析によって得られたクロマトグラムである。

この場合、測定感度を非常に高くしているため、溶媒のピークが完全に溶出し、ベースラインに戻るまでに非常に長い時間を要している。

しかし、図3に示すように、バルブ切換により溶媒成分



測定条件

Column : 20% Ucon Oil LB 550X
chromosorb W-AW (80/100)
3mm ID × 3m
Col.: 70°C
Temp Inj.: 150°C
Det.: 150°C
Flow Rate Carrier gas N₂ 30ml/min
H₂ 1.1kg/cm²
Air 1.2kg/cm²

Chart speed : 10mm/min
Instrument : Hitachi 163FIDGC
Sample volume : 5μl

図2 標準VCMの通常の分析



及び高沸点成分をプレカラムよりバックフラッシュして分析を行なうと、1回の分析がわずか7分で終了し、分析時間は1%に短縮される。

また、VCM 1 ppm (W/V) 5 μ l を導入した場合、5 ng の VCM は約30目盛のピーク高さに検出され、その再現性も良好である。同様に0.1 ppm (W/V) 50 μ l, 100 μ l についても確認した。

3.1.2 実試料の分析

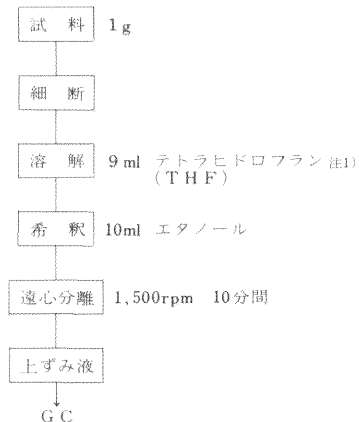
図4に実試料の分析例を示す。ここで、塩ビ管及び塩ビ板からは高濃度のVCMが検出されている。

3.1.3 試料の前処理方法

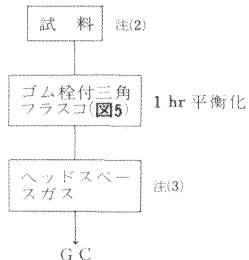
VCMの分析法には各種の報文があるが、その中から、容器、包装材などの前処理及び食品の前処理に関する例を以下に示す。

(1) 容器包装材の前処理方法

(a) 溶解法



(b) ヘッドスペース法



注 (1) 溶解液はテトラヒドロフラン (THF)、ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルホルムアミド

(DMF)、二塩化エタン (EDC) などを使用する。

(2) 固体試料もしくは溶媒に溶解させた試料

(3) Berens によれば、ガラス状のポリマ中の気体の溶解度はヘンリーの法則に従う。

(c) 加熱脱着法

試料：表面積の大きな粉末、薄いフィルムなど

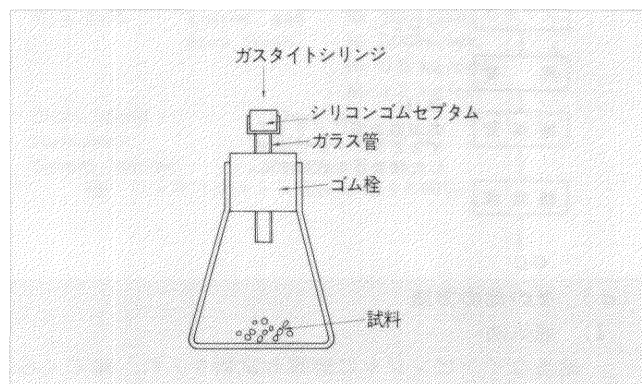
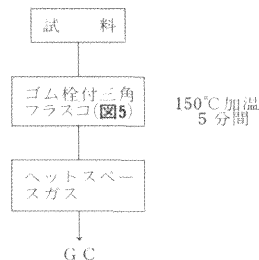
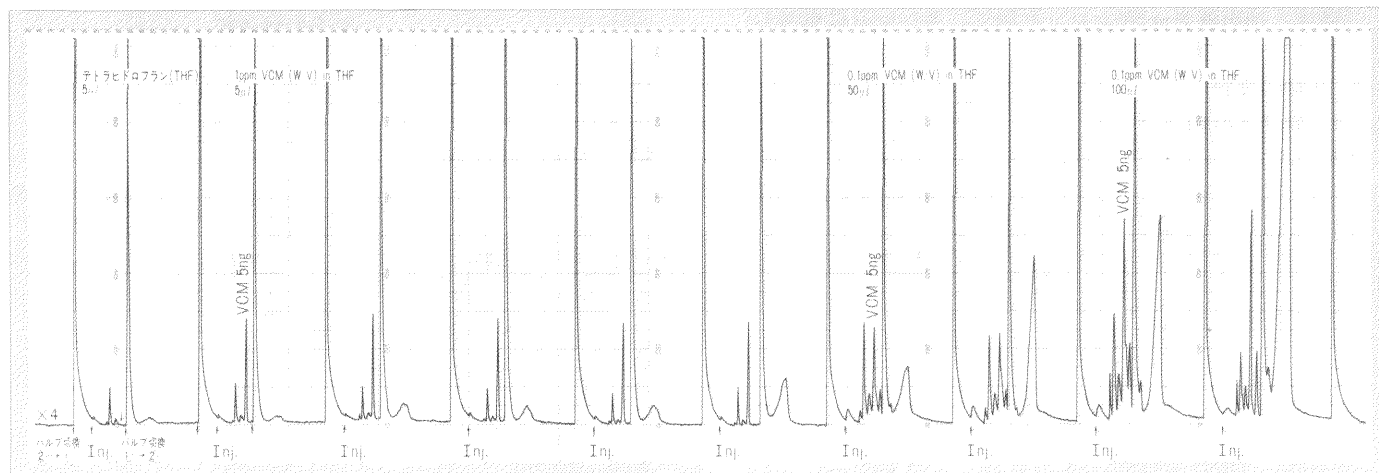


図5 ゴム栓付三角フラスコ

(2) 食品の前処理方法

(a) 直接法



測定条件

Column : 20% Ucon oil LB 550 × chromosorb W-AW (80/100)
Pre. col. 3mm 3mmID × 2m
main col. 3mm ID × 1m
Temp : Col. : 70°C
Inj : 150°C
Det : 150°C

Flow Rate : Carrier gas N₂ 30ml/min
Back Flash N₂ 600ml/min
Hz 1.1kg/cm²
Air 1.2kg/cm²
Chart Speed : 10mm/min
Instrument : Hitachi 163FID GC
Sample Volume : 5 μ l, 100 μ l.

図3 標準VCMの流路切換による分析

試料：アルコール飲料，食酢，食用油の一部
 この場合は食品中の高沸点成分がカラム内に滞留し，
 経時により分離能の低下を来し，カラム寿命を著し
 く短縮することがある。また検出器の汚染を起し，ノ
 イズの原因ともなる。

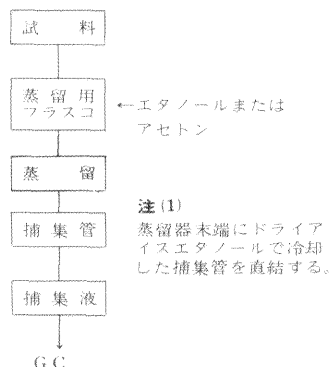
(b) ヘッドスペース法

植物油は75℃において試料中の約18%のVCMがヘ
 ッドスペース部へ移行するといわれている。

±1℃の温度変化で，VCMの濃度変化は±3%で
 ある。

(c) 蒸留法

試料：食用油，醤油，ソース，マーガリンなど



注(1)蒸留の際流速度
 によりVCMの捕集
 効率が影響されるの
 で，既知量のVCM
 で回収実験を行う必
 要がある。

(d) その他の方法

1) 通気法

適当なインピンジャに溶媒と試料を入れ，80℃くら
 いの湯浴上で加熱し，N₂ガスを約60ml/minで通気し，
 予め冷却してある捕集管のエタノールで捕集し，GC
 で分析する。

2) 抽出法

試料を15%エタノールと接触させ，所定の時間を経
 過後，抽出液をm-キシレンと混ぜ，キシレンに転溶し
 たVCMをGCで分析する。

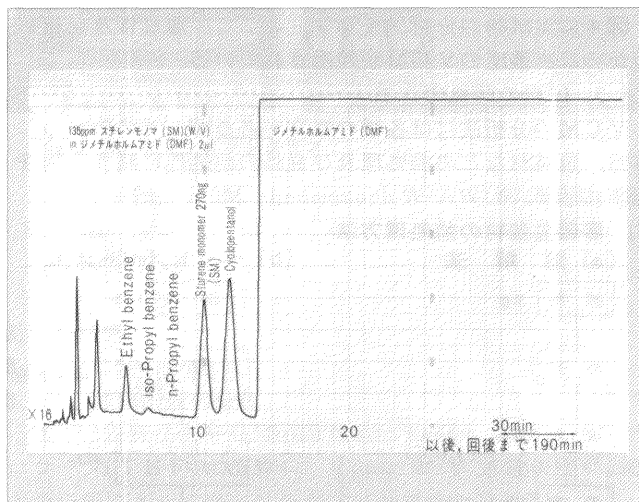
3.2 SMの分析

3.2.1 標準試料の分析

図6にポリスチレンビーズをジメチルホルムアミド(D

MF)に溶解し，通常の分析によって得られたクロマトグ
 ラムを示す。

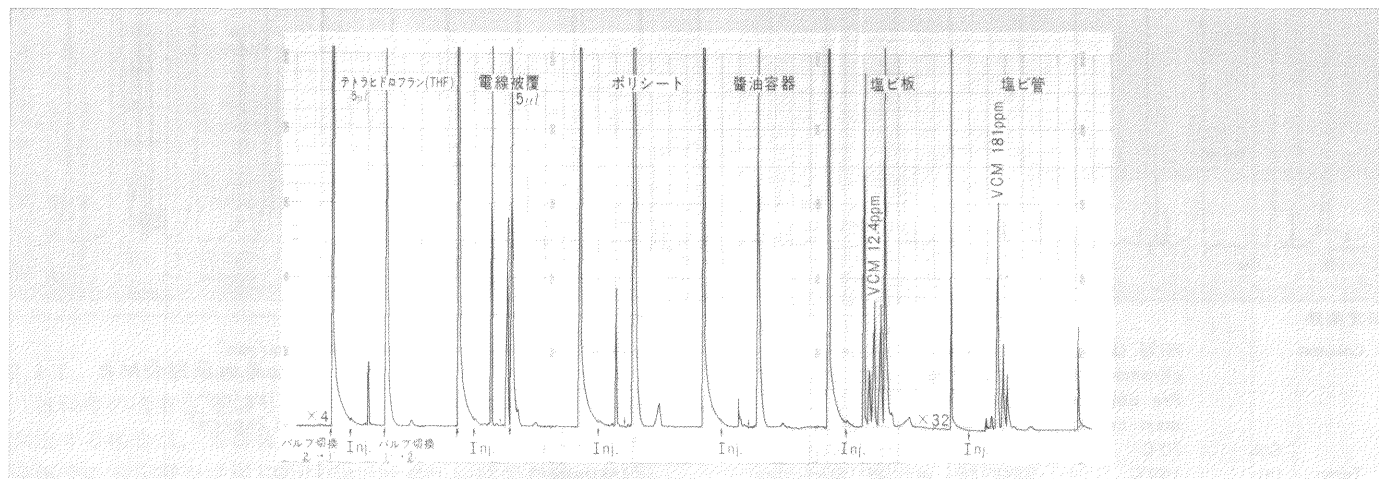
図7は図3と同様，流路切換操作を行い，溶媒成分及び
 高沸点成分をプレカラムよりバックフラッシュさせて得ら
 れたクロマトグラムである。VCMと同様バックフラッ
 シュを行うと，1回の分析時間が非常に短縮され，また再現性
 のよいクロマトグラムの得られることを示している。



測定条件

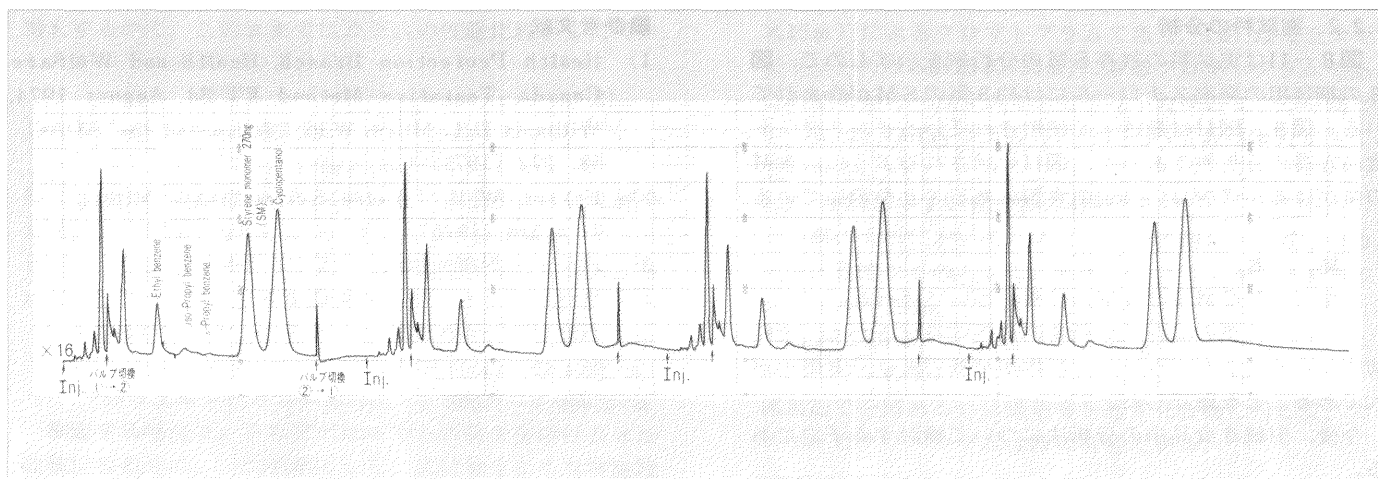
Column	① 20% BDS chromosorb W(80/100) 3mmID×1m	① + ②
	② 20%PEG-20M chromosorb W-AW(80/100) 3mmID×2m	
Temp	Col : 90℃ Inj : 200℃ Det : 200℃	
Flowrate	Carrier gas N ₂ 50ml/min H ₂ 0.8 kg/cm ² Air 1.2 kg/cm ²	
Chart speed	10mm/min	
Instrument	Hitachi 163 FID GC	
Sample Volume	2μl	

図6 SMの通常の分析



測定条件 図3と同じ

図4 実試料の残存VCMの分析



測定条件

Column

- ①Pre Col
20%BDS/Chromosorb W-AW(80/100)
3mmID × 1m
②main Col.
20%PEG-20M/chromosorb W-AW(80/100)
3mmID × 2m

Temp

Col. : 90°C
Inj. : 200°C
Det. : 200°C

Flow Rate

Carrier gas

N₂ 50ml/min

Back Flush

N₂ 600ml/minH₂ 0.8 kg/cm²Air 1.2 kg/cm²

Chart Speed

: 10mm/min

Instrument

: Hitachi 163FID GC

Sample Volume

: 2μl

注 バックフラッシュ流路は図1と同じ

図7 SMの流路切換による分析

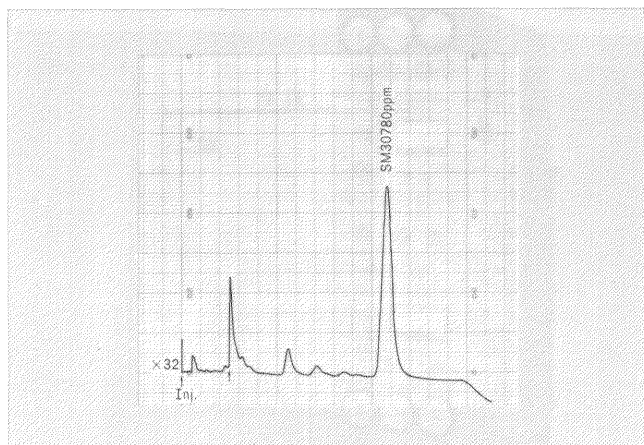


図8 発泡スチロールの分析

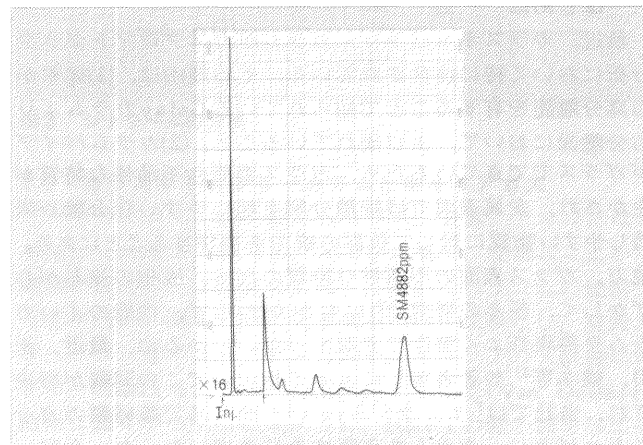


図9 食品容器(A)の分析

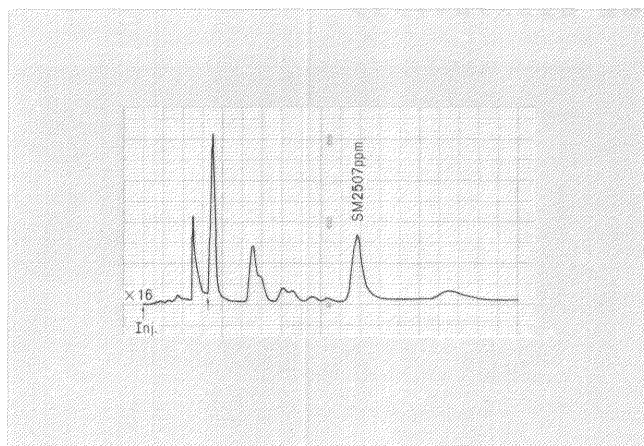


図10 食品容器(A)のフタの分析

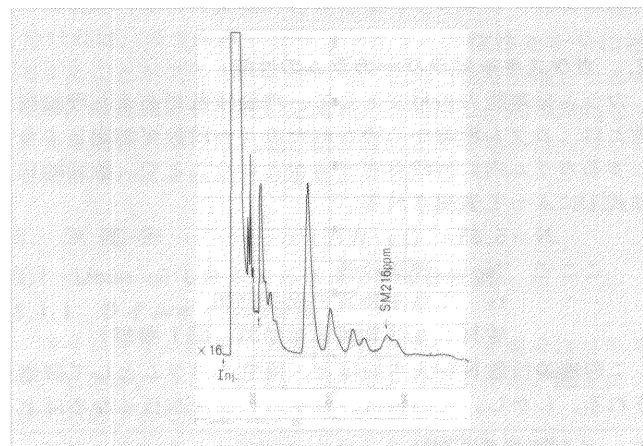


図11 食品容器(B)の分析

3.2.2 実試料の分析

図8～11は実試料の残存SMの分析例を示すもので、図8の梱包用の発泡スチロールには約3%のSMが含まれている。図9、図11は最近よく使用されているインスタント食品容器の分析例であるが、図11に示されるように、SMの量ははるかに少ない良質の容器のあることを示している。

4. 結 言

本報ではVCM及びSMの分析について述べた。

これらの分析の場合、分析時間の短縮を図るため、流路切換によるバックフラッシュ操作が有効であり、実用性が大であることを確認した。

今後、引続き食品中の分析法について検討する予定である。

■参考文献

- 1) Health Protection Branch, Health and Welfare Canada, Tentative Method FT-34, August 1974, Williams D.T. Miles, W.F. : Journal of the AOAC, 58, 272 (1975)
- 2) Eckert, W.R. : Fette Seifen Anstr Mittel, 77(8)319 (1975)
- 3) 高分子分析研究懇談会：第156回資料第397号
- 4) 塩化ビニルモノマー労働環境測定について
塩化ビニル工業協会：労働衛生委員会分析分科会
昭，49，11，

U.D.C. 543.544.42.084.83::666.173]:665.52

ガラスキャピラリーカラムの応用分析

高橋 秀夫* 平野 昌代* 広田 邦男**

1. はじめに

最近、ガラスキャピラリーカラムがガスクロマトグラフ分析において特に注目されている。その理由は、(1)従来から高分離能を有することで知られているGolayカラムよりも分離面において、より優れていること、(2)カラムパイプがガラスでできているため、ガラス表面の不活性な特質が生かされ、金属表面では接触分解を起しやすい化合物や吸着しやすい物質に対して抜群の威力を発揮することにある。他方、ガラス表面の不活性な特質のため、液相の塗布がむずかしく、長年の研究^{1),2)}にもかかわらず、性能のよいカラムを再現性よく製作できなかった。しかるに、最近、正田、橋本等³⁾や著者等⁴⁾によって相次いでこの問題が解決され、当社では「ケミカラム」という商品名で数種類のガラスキャピラリーカラムを市販するにまでいたった。今回、香料を中心に、二三の応用データが得られたので、ここに報告する。

2. ガラスキャピラリーカラムの性能

カラム分離能力の目安として、理論段数がある。理論段数とは、カラム理論から導かれたカラム段数が測定しようとするカラム内に何段存在するかということで、数式的には式(1)によって表現される。

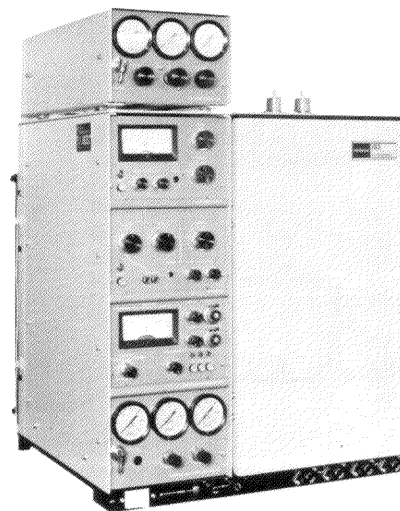
$$N = 5.55 \times (t_R / W_{1/2})^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで N : 理論段数

t_R : 基準物質の保持時間

$W_{1/2}$: 基準物質の半値幅 (図1 参照)

この理論段数Nが大きいくほど、優秀なカラムとして評価される。しかし、この値は、カラムの長さが長くなるほど



163型 日立ガスクロマトグラフ

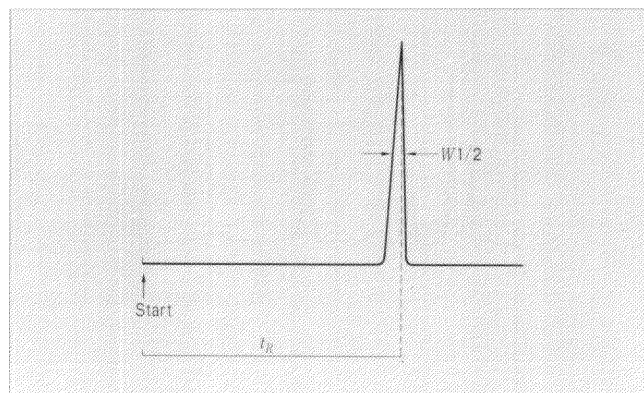


図1 基準物質の半値幅

* 日立製作所 那珂工場

** 日立製作所 日立研究所

増大するので、このままではカラムの性能比較がしにくい。
したがって、式(2) のように

$$N/L \dots \dots \dots (2)$$

ここで N：理論段数

L：カラムの長さ(m)

単位長さ当り理論段数はいくらかという表現を一般に使用する。この表現法を用いると、充てんカラム、Golay カラム、ガラスキャピラリーカラムの一般的な性能は次に示すようになる。

充填カラム 500段～1,500段/m

Golay カラム 1,500段～2,000段/m

ガラスキャピラリーカラム 2,000段～4,000段/m

測定する場合は、それぞれのカラムの長さを掛け合せた数値になるため、一つの例として、次に示すような理論段数が得られる。

充てんカラム (1,000段/m)×3m= 3,000段

Golay カラム (1,500段/m)×45m=67,500段

ガラスキャピラリーカラム

(3,000段/m)×30m=90,000段

2.1 Golay カラムとの比較

高性能なガラスキャピラリーカラムは多成分混合試料の分析において、特にその威力を発揮する。そこで、理論的には 200 種の成分から成るといわれている PCB の分析例を図 2 に示す。図 2 (a)はGolay カラム(ステンレス製0.25φ

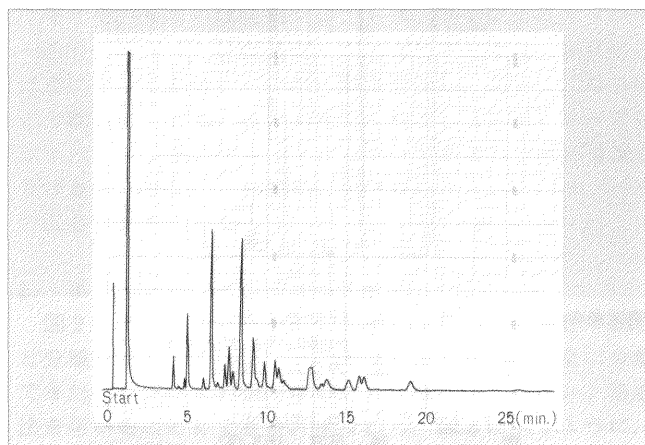


図 2 (a) Golay カラムによる PCB の分析

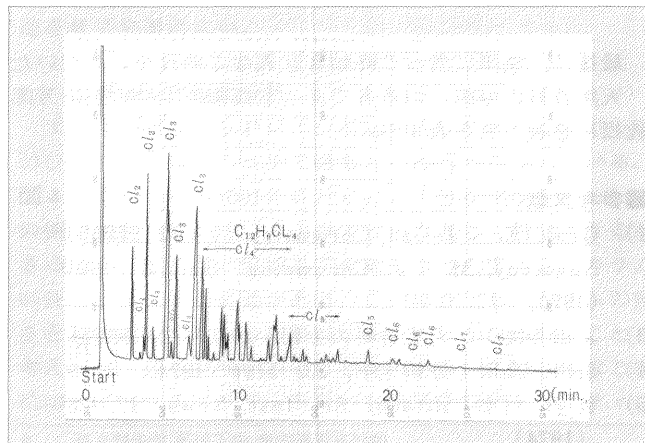


図 2 (b) ガラスキャピラリーカラムによる PCB の分析

×15m) によるクロマトグラムであり、(b) はガラスキャピラリーカラム0.25φ×20m)によるクロマトグラムである。この結果から、ガラスキャピラリーカラムによる分離ピークの数、Golay カラムのそれに比べて数倍増大することがわかる。

2.2 分解しやすい化合物の分析^{3), 5)}

香料の分析において、よくピークの崩れが問題になる。その代表的なものとして、レモンガラス油中に含まれるシトラールがある。

図 3 に Golay カラムとガラスキャピラリーカラムによるシトラールのクロマトグラムを示す。この例のように、金属表面で分解あるいは吸着等を起こす化合物に対して、ガラスキャピラリーカラムは特に有効である。

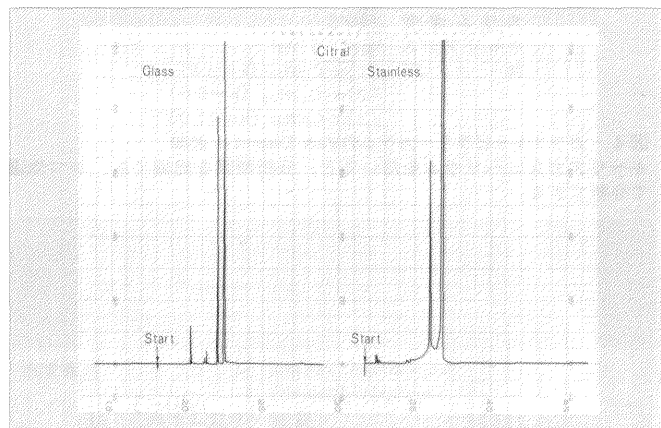


図 3 シトラールの分析

2.3 ガラスキャピラリーカラムとキャリアガス

キャリアガスには一般にヘリウム、窒素、アルゴンなどが用いられるが、中でも、入手が容易で、安価なことから窒素の使用ひん度が極めて高く、次いでヘリウムの使用ひん度が高い。図 4 に n-炭化水素混合物を試料とし、窒素及びヘリウムをキャリアガスに用い、キャリアガス流速に対する一理論段当りの高さ(HEPT)を示した(Van Deemter 曲線)。図 4 から明らかなように、HEPTの最小値を与える分析最適流量は、窒素の 10～20cm/s に対してヘリウムでは 30～40cm/s、すなわち、窒素の 2～3 倍⁶⁾ に相当する。この事実から分析対象物の性質によってキャリアガスを使い分ければ、ガラスキャピラリーカラムの特性を十分に活用することができる。すなわち、低沸点物を分離させる場合は、最適流量の小さい窒素ガスを使用し、高沸点物を分析する場合あるいは迅速分析を目的とする場合はヘリウムを使用すればよいことになる。

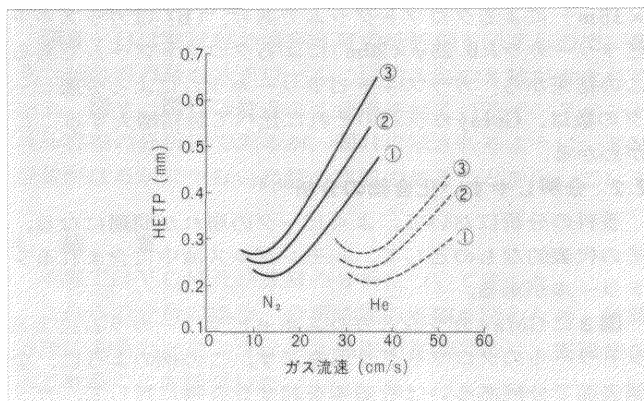
3. 測定例

3.1 Ucon oil LB-550カラムによる分析例

3.1.1 ライムオイルの分析

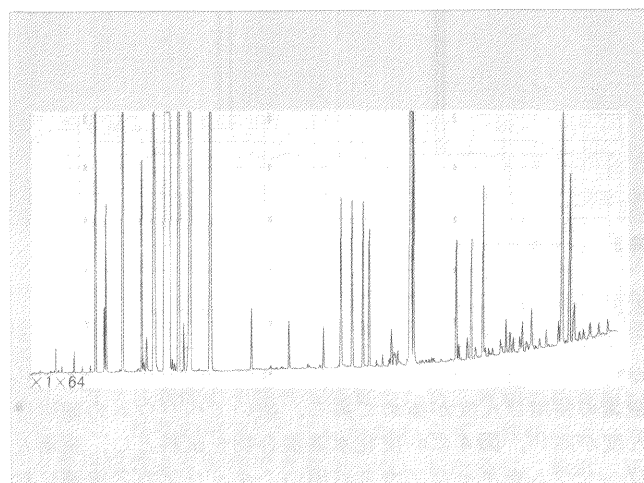
ライムオイルはライム果実中に存在し、主成分はリモネン、ピネン、カンフェン、ミルセンなどである。図 5 にクロマトグラムを示す。

なお、このカラムは 20m カラムを 2 本、熱収縮チューブを用いて接続し、40m カラムとして測定した。



測定条件 カラム 0.25mm i.d.×20m
液相 シリコーン OV101
カラム温度 110°C
キャリアガス N₂ (—) He (---)
試料 (1) n-C₁₂H₂₆ (k=3.4)
(2) n-C₁₃H₂₈ (k=6.0)
(3) n-C₁₄H₃₀ (k=11.0)

図4 ガラスキャピラリーカラムのVan Deemter曲線
キャリアガスにヘリウムを用いると、分析時間を短縮でき、かつ低温で分析できる。



測定条件 カラム Ucon LB-550
内径0.25φ、長さ40m
温度 カラム50→150°C 1°C/min
注入口 230°C
キャリアガス He 1ml/min
機 種 日立163 GC
チャートスピード 5mm/min

図5 ライムオイルの分析

3.1.2 シソ油（ペリラオイル）の分析

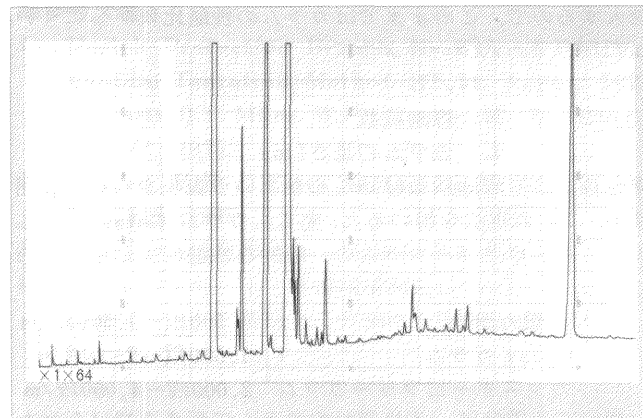
シソ油はアオジソから得られ、主成分としてはペリラルデヒド、リモネン、 α -ピネンなどである。図6にクロマトグラムを示す。

3.2 FFAPカラムによる分析例

図7に綿実硬化油メチルエステルの分析例を示す。

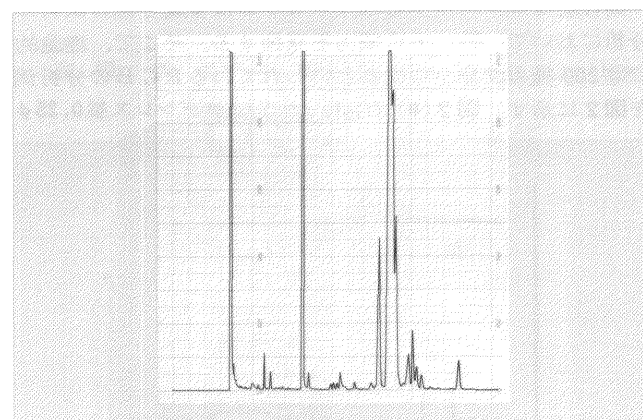
4. おわりに

ガラスキャピラリーカラムの特性及び二、三の応用例について述べたが、ガラスキャピラリーカラムの応用範囲は極めて広く、石油化学、特に生化学などの分野への応用が大いに期待される。



測定条件 カラム Ucon LB-550
内径0.25φ、長さ20m
温度 カラム 100°C→150°C 1°C/min
注入口 230°C
キャリアガス He 1ml/min
機 種 日立163 GC
チャートスピード 5mm/min

図6 シソの香気成分の分析



測定条件 カラム FFAPケミカラム
内径0.25φ、長さ30m
温度 カラム 180°C
注入口 300°C
キャリアガス He 1ml/min
機 種 日立 163 GC
チャートスピード 20mm/min

図7 綿実硬化油メチルエステルの分析

最後に、執筆に当って終始有意義なご助言をいただいた「天然香料の分析」の著者である京都薬科大学の正田芳郎教授に感謝の意を表する。

参考文献

- Grob, K. : J. Gas Chromatog., 3, 52 (1965)
- Novotony, M. : J. Chromatog. Sci., 8, 390 (1970)
- 正田芳郎：「天然香料の分析」1975（広川書店）
- 広田、高田：分析化学, 23, 1194 (1974)
- 色摩、村木：Hitachi Sci. Inst. News, 17, 28 (1974)
- 広田、高橋、他：日立評論, 56, 27 (1974)

U.D.C. 543.544.2:661.183.3—492.3—405.8]:[678.686+678.746.222]

ポーラスポリマーによる合成樹脂オリゴマーの分析

塚田 勝男* 藤原 喜延* 鷹野 重威**

1. はじめに

合成樹脂オリゴマーの分離には、これまで専らゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下「GPC」という)が使用されてきた。これは、(1)GPCが分子ふるい効果により分子サイズ(分子量)の違いで分離するため、重合度の異なるオリゴマーの分離に極めて適した方法であること、(2)保持容量から直ちに各オリゴマー成分の分子量の見積りもできるということのほか、(3)実はGPC以外に他に余りよい方法がなかったという理由による。

図1に、GPCによるポリスチレンオリゴマーのクロマトグラムを示したが、GPCでは分子量の大きなものから先に溶出し、分子量が増す(重合度が増す)につれて分離が困難となる。重合度の低いオリゴマーの分析には問題がないが、重合度が比較的高く、しかも重合度の高い成分比まで調べたい場合には、GPCによる方法では不便な場合がある。

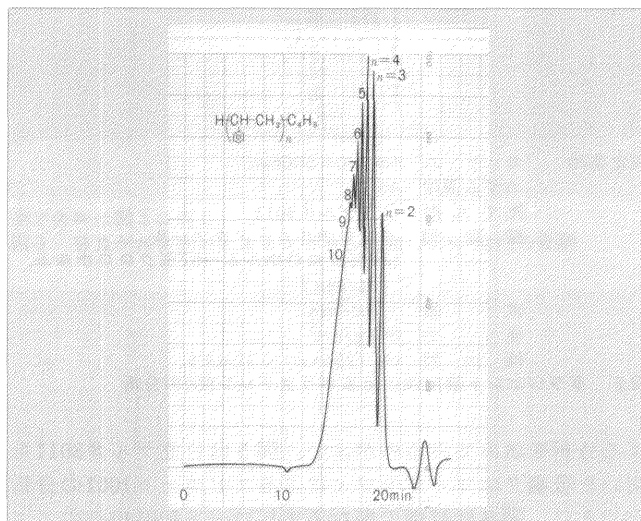
そこで、筆者らは吸着クロマトグラフィによるオリゴマーの分析を試みた。吸着クロマトグラフィでは、GPCとは逆に分子量の低いものから順次溶出し、高分子になるほど分離は向上する。カラム充てん剤としてスチレンージビニルベンゼン系のポーラスポリマーである日立ゲル#3011及び#3010を用い、移動相にはクロロホルムーメタノールの混合溶媒を用いた。

2. ポリスチレンオリゴマーの分析

図2にポリスチレン600の分析例を示した。高分子側ほど分離がよく、オリゴマーの個々の成分をほぼ完全に分離できた。分析時間を短縮するためには、グラジエント溶離法を用いることもできる。すなわち、図3に示すように、移動相(クロロホルムーメタノール)中のクロロホルムの比率を増加させてゆき、吸着の強い高分子成分の溶出を促進させてやるとよい。

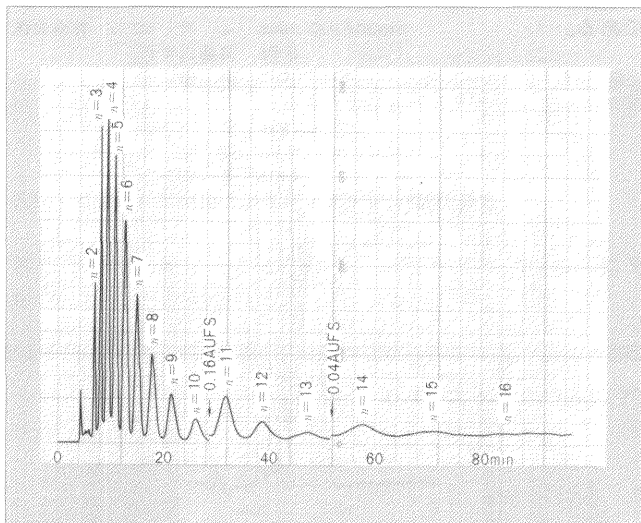
3. エポキシ樹脂の分析

エポキシ樹脂はGPCの分析対象としてかっこうのもののひとつであり、これまで数多くの報告がなされている。図4にエポコート1001のGPCによる分析例を示した。この例では重合度 $n=6$ ぐらいまでピークとして判別できるが、さらに重合度の高い領域まで分離しようとする、カラムの長さを長くする必要がある。この場合でも、カラムの長さを N 倍にしても、分離能は $\sqrt{N}$ 倍にしかならないことを考えれば、自ら限界があることがわかる。このようなときには、ポーラスポリマーを用いた吸着クロマトグラフィに



測定条件 カラム Shodex A-802×2本
 (8mmID×1000mm)
カラム温度 室温
移動相 THF
流量 1.5ml/min
圧力 35kg/cm²
検出器 UV (254nm) 0.32AUFS

図1 GPCによるポリスチレン600の分析

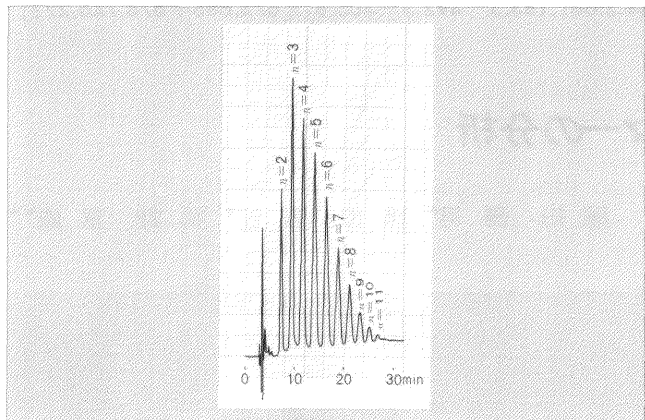


測定条件 カラム 4mmID×500mm
カラム温度 45℃
充てん剤 日立ゲル#3011
移動相 クロロホルムーメタノール(33:67V/V)
流量 1.2ml/min
圧力 95kg/cm²
検出器 UV (254nm) 0.64AuFS→0.16AuFS
 →0.04AuFS

図2 日立ゲル#3011によるポリスチレン600の分析

* 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部

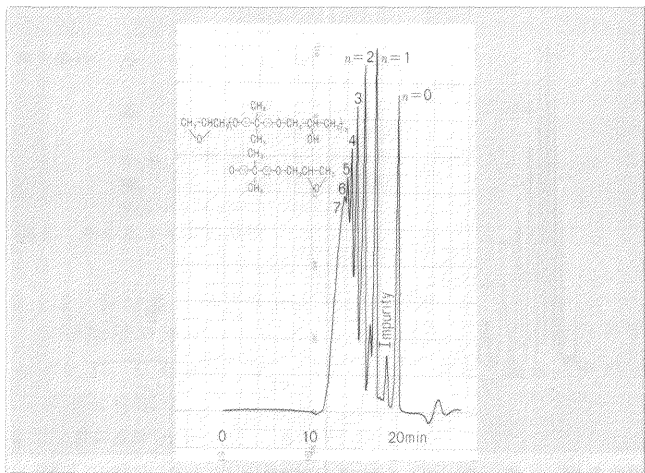
** 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部 主任技師、理博



測定条件 カラム 4mm ID×500mm
 カラム温度 45℃
 充てん剤 日立ゲル#3011
 移動相 クロロホルム-メタノール
 (20%クロロホルム→52%クロロホルム,
 1%/min)
 流量 1.2ml/min
 圧力 80kg/cm²
 検出器 UV (254nm) 0.32AUFS

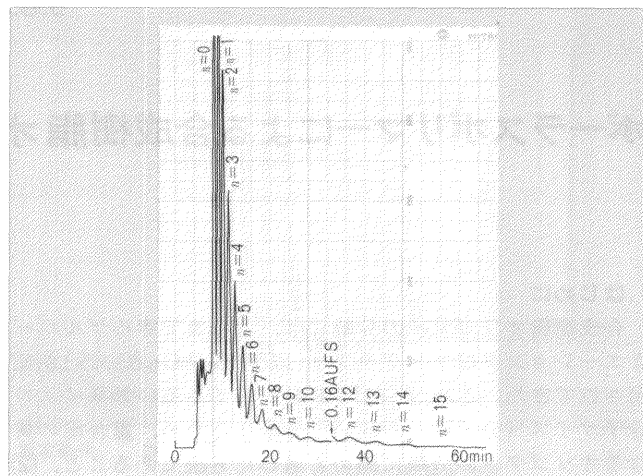
図3 グラジエント溶出法によるポリスチレン600の分析

よる分析を試みてみるのがよい。図5は日立ゲル#3011を用いた吸着クロマトグラフィによるエポコート1001の分析例であり、図6は銘柄の異なるエポコート1001相当のエポキシ樹脂の分析例である。図6の例では、 n が偶数番の成分が多く、重合度の高い領域までこの関係が保たれているのがわかり、両者の差がはっきりわかる。同様の分析例を二、三あげてみよう。図7はエポコート1001より重合度の低いエポコート828のGPCによる分析例、図8はエポコート828の日立ゲル#3011による分析例、図9はエポコート828相当のエポキシ樹脂の日立ゲル#3011による分析例である。



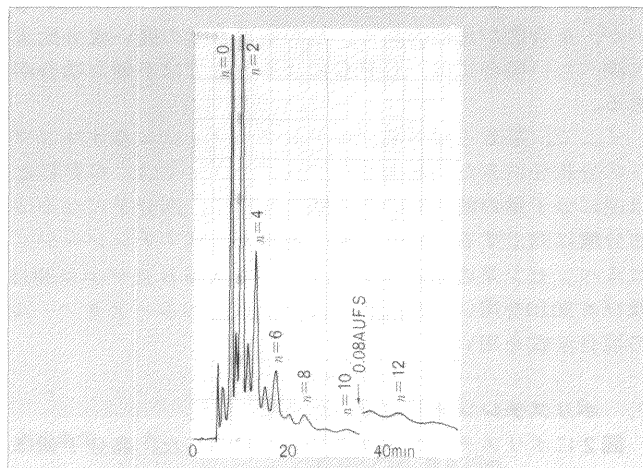
測定条件 カラム Shodex A-802 × 2本
 (8mm ID×1,000mm)
 カラム温度 室温
 移動相 THF
 流量 1.5ml/min
 圧力 35kg/cm²
 検出器 UV (254nm) 0.32AUFS

図4 GPCによるエポキシ樹脂(エポコート1001)の分析



測定条件 カラム 4mm ID×500mm
 カラム温度 45℃
 移動相 クロロホルム-メタノール (26:74V/V)
 流量 1.2ml/min
 圧力 110kg/cm²
 検出器 UV (254nm) 0.32AUFS

図5 日立ゲル#3011によるエポキシ樹脂(エポコート1001)の分析



測定条件は図5に同じ。

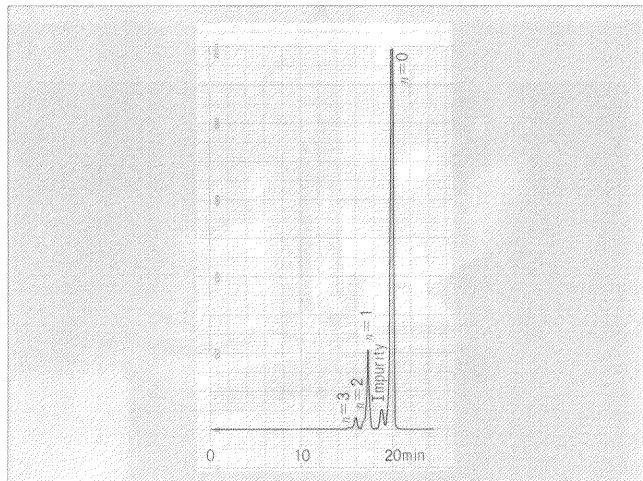
図6 日立ゲル#3011によるエポキシ樹脂(AER-661)の分析

4. 分 取

GPCによるオリゴマーの分取の場合、重合度の高い分画はリサイクルクロマトグラフィにより分離を上げて分取するのが普通である。一方、吸着クロマトグラフィではこれまでの例で示したように、リサイクルクロマトグラフィなどの技術を用いることなく、高分離が達成されるので、精製手段として、有効であるのがわかる。図10は実際に日立ゲル#3011を内径8mm、長さ50cmのカラムに充てんし、試料としてポリスチレン600を約40mg注入して各成分を分取した例である。途中移動相の切換を行い、処理時間を短縮している。

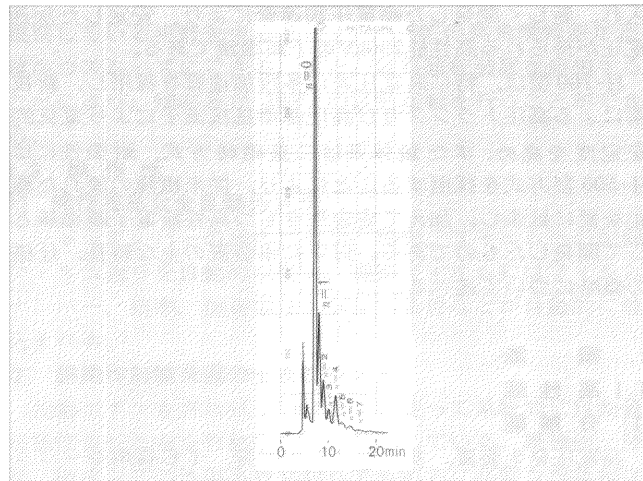
5. おわりに

以上ポーラスポリマーによる合成樹脂オリゴマーの分析の有用性について紹介した。しかし、この方法は以下のような短所も併せもっている。すなわち、(1)分子量が大きい



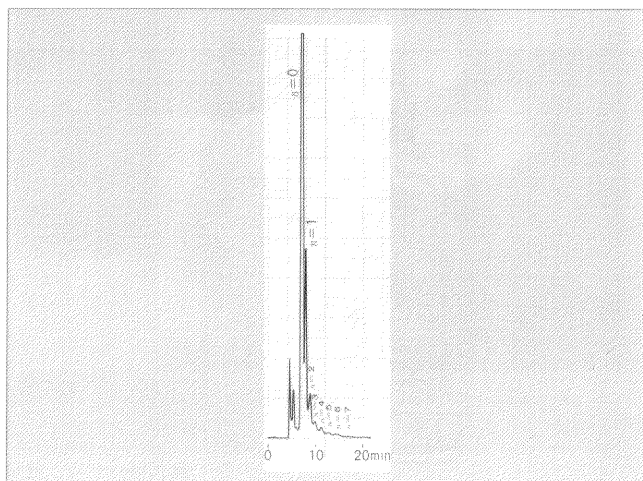
測定条件は図4に同じ。

図7 GPCによるエポキシ樹脂(エピコート828)の分析



測定条件は図5に同じ。

図9 日立ゲル#3011によるエポキシ樹脂(AER-331)の分析

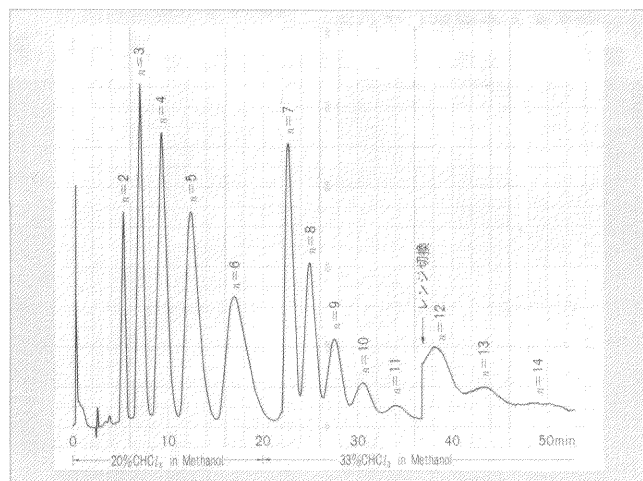


測定条件は図5に同じ。

図8 日立ゲル#3011によるエポキシ樹脂(エピコート828)の分析

高分子はカラムに吸着されて溶出されなくなる。この方法が適用できるのは、分子量が約3,000以下のオリゴマーに限られる。(2)同族体以外の異種の化合物が混じっている場合、異種化合物の溶出位置に規則性がない。

これらの欠点を補うのがGPCであり、一方、GPCの弱点を補うのが、ポーラスポリマーによる方法である。両



測定条件
カラム 8mm ID×500mm
カラム温度 45℃
移動相 クロロホルム-メタノール(20:80V/V)
→クロロホルム-メタノール(33:67V/V)
流量 4ml/min
検出器 UV (260nm)
試料量 40mg

図10 日立ゲル#3010によるポリスチレン600の分取

者の方法を併用することにより、はじめて有効な分析結果が得られると考えられる。

解説

U.D.C. 621.385.833.22

H-700型 日立200kV電子顕微鏡

従来より透過形電子顕微鏡の加速電圧の高電圧化は、多くの研究分野から要求されている。日立では、このほど加速電

* 日立製作所 電子装置設計部

勝田 禎治* 富田 正弘* 上村 昌司*

圧の高電圧化に伴う技術的問題を解決した結果、優れた操作性と高信頼性を備え、かつ小形化されたH-700型日立高性能電子顕微鏡(以下「H-700型」という)の開発に成功した。

H-700型は、H-500型の有する多機能、好操作性、を取

入れ、新しく開発した高電圧加速管により、安定した加速電圧が得られる高性能200kV電子顕微鏡である。

H-700型は、特に高電圧系に多段加速管を採用し、新技術による高圧トランス及び高圧基準抵抗素子により電氣的安定度を高め、また鏡体系は二重磁路方式、耐振性にはH-500型方式を採用することにより、従来機種 of 優れた機能を更に拡張し、加えて安定性をもつ高性能電子顕微鏡として開発したものである。以下に本装置の主な特長、仕様の概略について述べる。

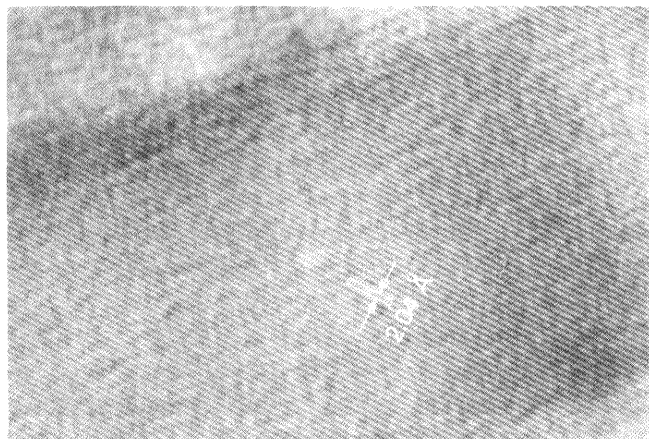
1. 機能

1.1 高性能

(1) 分解能

高電圧発生装置、多段加速管の開発、IC採用全ソリッドステート方式の電気系により、高信頼性に加えて電氣的安定度を高めた。また、二重磁路方式の鏡体は完全な磁気特性に加えて、機械的精度、耐振性を向上させることにより、分解能2.8 Åを保証している。

図1は分解能撮影例で、金結晶格子像2.04 Åを得ている。



試料：金結晶格子2.04 Å (200)
加速電圧：200kV

図1 分解能の撮影例

(2) 安定性

試料の流れ、加速電圧、各レンズ励磁電流の変動、外部からの振動などによる像障害の要因を少なくするため、H-500型の実績あるシステムを採用することにより、安定でしかも信頼性の高い装置とした。特に、新しく開発した高電圧基準抵抗素子を採用することにより、経年変化、温度変化が極めて小さく、高安定度の加速電圧が得られた。

(3) 多段加速管

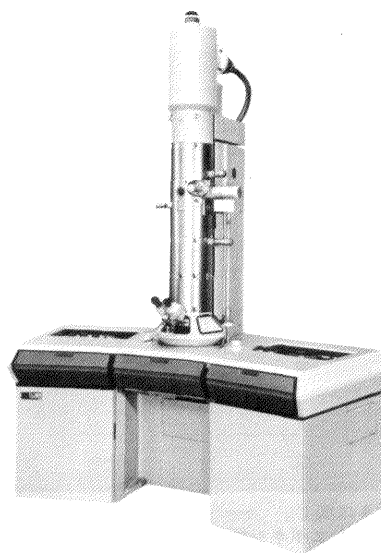
200kVの加速電圧が安定して印加できるように、従来の1段加速から多段に加速する電子銃を開発した。

図2に電子銃及び多段加速管の断面図を示す。

1.2 多機能

(1) 加速電圧

多くの研究分野から加速電圧の高電圧化が要求されている。この要求にこたえるためH-700型はミニ超高压電子顕



H-700型 日立200kV電子顕微鏡

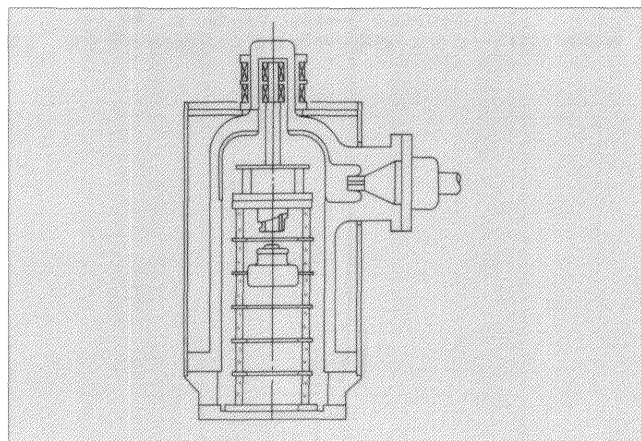


図2 多段加速管断面図

微鏡として75kVから200kVまで5段階に分け、用途に応じて自由に切換えて使用できるようになっている。厚い生物切片、高密度組織や結晶のように透過力を必要とする試料には最適の装置であり、さらに暗視野像、回折像の視察、傾斜、ステレオによる立体観察などに威力を発揮する。

図3はステンレス鋼試料により200kV、100kVの比較を示したものであり、200kVの効果は単に透過能ばかりでなく、厚い試料内部の転位像が非常にシャープになっていることがわかる。

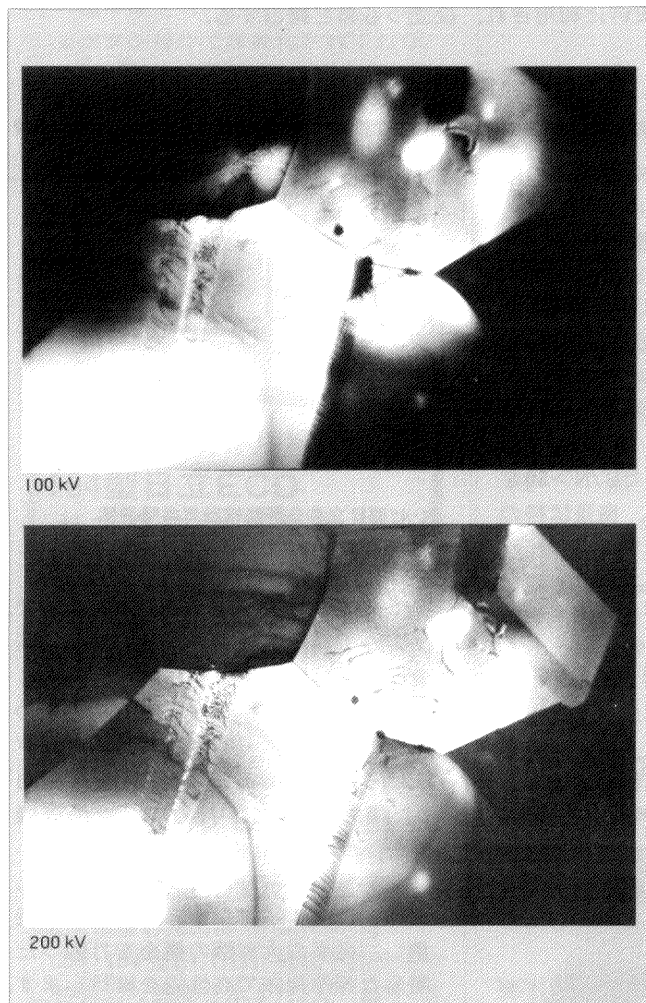
(2) 幅広い倍率

4段結像レンズ系の採用により、レンズ収差の最も少ない状態で1個のツマミにより200倍から30万倍まで広範囲に倍率を変えることができ、デジタル表示で直読できる。

図4に200kVにおける極低倍像の一例を示す。極低倍像でも収差のないシャープな像が観察される。

(3) 多目的に使える電子回折モード

制限視野像と回折像はワンタッチで切換えられ、制限視野回折のカメラ長は、100~1,300mmまで5段階に切換えられる。また、高分解能回折はもとより、高分散回折も可能で、カメラ長は最高30mまで伸ばすことができる。



試料：ステンレス鋼
図3 加速電圧の比較例



試料：マウスの卵管切片
(東京大学医学部・石川春律先生ご提供)
加速電圧：200kV
図4 極低倍率の撮影例

(4) サイドエントリー方式による大角度傾斜

サイドエントリーゴニオステージを使用することにより、

観察している視野を中心として、 $\pm 60^\circ$ の高角度傾斜が正確かつスムーズにできる。また、試料回転装置を装備することにより、傾斜及び 360° の試料回転を行うことができる。

1.3 操作性

(1) 操作容易な全自動カメラ

シャッターレバーの操作により、撮影、フィルムへの記録、フィルム送りを自動的にを行い、撮影フィルムにはフィルムナンバー、倍率、加速電圧、レンズ条件などが自動的に焼込まれる。

(2) 誤操作対策完備の全自動排気系

始動ボタンを押せばプログラムに従って系統的に自動排気操作を行う完全自動排気系を採用している。誤操作、停電、断水などの外因事故に対しても直ちに必要な保護操作を行うので、無人運転が可能である。また、各部真空度、バルブの開閉状況は系統図とパイロットランプによるモニタシステムに表示される。

(3) 露出計

120mmφの蛍光板による電子流検出方式の露出計を採用しており、フィルム面上の電子流を読取ることができ、正確な露出による写真撮影ができる。しかも、フィルム感度、黒化度に基づく所定のクーロン量を設定することができ、一度設定しておく、その値に合った像の明るさになると表示ランプが点灯して適性露出が一目でわかるから、シリーズ写真撮影にも有効に利用できる。

(4) イメージワブラ

試料への入射電子線の照射角を変化させるイメージワブラ装置は、低周波、矩形波駆動を用い、ディフォーカスは像の動きとして認められ、正焦点の確認が容易である。

2. デザイン

高電圧電源、電子銃部の小形化設計、全ソリッドステート電源の採用によりコンパクトなデザインとなっており、本体高さ約2.7m、本体の大きさ、重量ともH-500型とほとんど変わりなく、据付面積も少なくすみ、据付が容易になっている。

3. 仕様

- | | |
|----------|--|
| (1) 分解能 | 2.8 Å (格子像) 保証
4.5 Å (格子像) サイドエントリー試料ホルダ使用時 |
| (2) 加速電圧 | 75, 100, 150, 175, 200kV |
| (3) 倍率 | 200×～300,000× (HR, HC, SL)
6,000×～150,000× (SA)
300× (メッシュ像) |
| (4) 電子回折 | 制限視野回折カメラ長 100～1,300mm
高分散回折カメラ長 0.5～30m
高分解能回折カメラ長 470mm |
| (5) 電子銃 | 多段加速方式
直流加熱方式
電磁偏向式光軸調整 |
| (6) 真空度 | 5×10^{-6} Torr 以下 |

以上、H-700型の主な特長、仕様について記述したが、



高性能、多機能に加えて、操作性を大幅に向上させたことに本機の特長がある。この装置は各応用分野の研究開発に

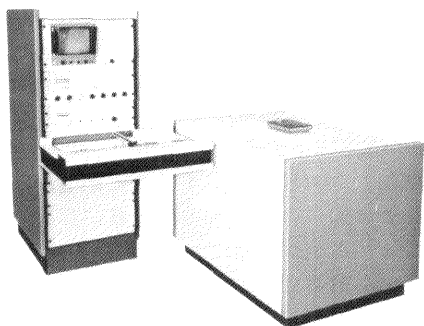
大いに利用され、役立つものと確信する。

Topics

永久磁石方式のコンパクトな
90MHz NMR

ルーチンから高度の研究用まで
広い用途に応じられる

R-40型日立高分解能 核磁気共鳴装置



R-40型日立高分解能核磁気共鳴装置

R-40は、優れた性能と、高い安定性で永年ご好評をいただいていた日立永久磁石の技術的伝統を基礎に、新たに開発した高磁力中形永久石による90MHz高分解能核磁気共鳴装置です。

操作が容易な重水素インターナルロック方式の採用により、手軽に高精度の測定を行なえると共に、スピンドカップリング、INDOR、及び温度可変など応用測定のための付属装置を完備し、更にデータ処理装置と組合せ、パルス・フーリエ変換法による測定も可能です。有機、高分子、合成、薬品、醗酵、天然物、石油などあらゆる化学分野の研究から生産現場の品質管理にまで広く応用できます。

■特長

1. 35℃に精密に温度制御された日立高磁力永久磁石の採用で、分解能安定性が特に優れています。(0.6Hz/16hr)。また冷却水設備、励磁電源、特別な湿度制御が一切不要で、これらに付随する故障の心配がありません。
2. ワンタッチ操作のプロトンインターナルロックにより、0.1Hzの安定

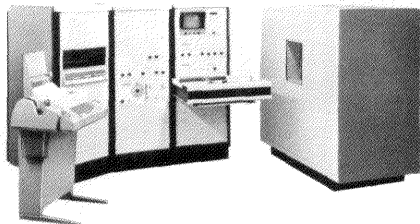
度の精密測定、INDORなど高度の応用測定が手軽に行なえます。また、重水素ロックにより一般ルーチン測定も能率的に処理できます。

3. 日立独自のゴーレイコイルにより分解能調整が簡単で、0.4Hzの分解能を保証しています。永久磁石の安定性は調整された分解能を長く持続させます。
4. 1%エチルベンゼンでS/N>50を保証する高感度により、微量試料の測定に威力を発揮します。
5. ロック操作、掃引中、シフトの切換などすべてワンタッチのボタン操作で行なわれ、着目するスペクトルが容易に得られます。
6. 見易い大形オシロスコープによる信号観測により、パラメータ設定や分解能の調整を容易に行なえます。
7. プロトンスピンデカップラ、ホモインドール、温度可変装置など標準装備の他、信号平均化装置、パルスフーリエ変換処理装置との組合せも可能です。
8. 励磁電力、冷却水設備が全く不要で運転に必要な電力は僅か200ワット以下なので維持費も安く経済的なうえ保守も可能です。
9. 総重量700kg、設置面積は僅か2.4m²で、小規模空調以外の特別な設備を要しないので、どこにでも手軽に設置できます。

多様な機能をもつ 永久磁石、万能形NMR R-42型 日立高分解能 核磁気共鳴装置

近年のNMRの応用分野は、フーリエ変換NMR (FT-NMR)の実用化に伴い、ますます拡大されています。R-42型は、この様な背景から、測定に要求されるあらゆる機能を考慮して日立が新たに開発した¹Hで90MHzの汎用の万能形高分解能核磁気共鳴装置です。大形高級機にもかかわらず、研究用、ルーチン分析用と使用のいかに問わず、操作保守が容易に行なえるよう、

システム全体に検討を加えてあります。



R-42型日立高分解能核磁気共鳴装置

¹H、¹³C 測定用FTユニットを装備。

R-42型は、INDORなどの多重共鳴で、核間の相互作用を調べたり、比較的高濃度の試料の測定を容易に行なえるCW法を基本としていますが、CW-NMRのみならず、近年実用化され利用分野が広げられつつあるFT-NMRをも指向した構成となっており、CW、FTの両機能を合わせ持たせることができます。

安定性で定評のある永久磁石に、INT、¹⁹F核EXTロックオンシステムを標準装備し、従来の大形機の概念を打破った簡易な操作保守で高性能を維持します。また、全システムが僅か200Wで稼動する省エネルギー設計となっています。

■特長

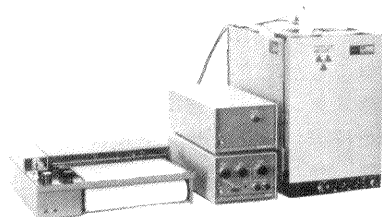
1. 高安定な高磁場永久磁石を採用しています。
長年の大形NMR用永久磁石の実績に基づいて、新たに開発した高安定永久磁石を採用致しました。磁石は精密に温度制御され、分解能安定性は0.6Hz/16hrs.と抜群です。永久磁石ですから、冷却水設、励磁電源、特別の湿度制御など一切不要ですし、発熱がなく、室温制御も経済的に行なえます。
2. 操作容易なINT、¹⁹FEXTロックオンを標準装備しています。
安定な永久磁石と相まってロックオンで、超精密な測定が行なえます。INTロックで0.1Hz以下、¹⁹FEXTロックでも0.2Hz以下の再現性を示します。
3. プッシュボタン操作でスペクトルが得られます。

標準測定は、色分けされたプッシュボタン操作で単純化されており、操作が容易で、誤操作の恐れがほとんどありません。

4. 豊富な付属品で高度の応用測定ができます。

CW-NMR用の各種ユニット、FT-NMR用の各種種用の測定ユニット各種デカップラを用意してあります。

PCBの分析に威力を発揮する、高性能の小形パーソナル専用機 164型日立ECD ガスクロマトグラフ



このたび、日立では小形専用機としてすでに好評の日立ガスクロマトグラフ164型シリーズ(TCD, FID)にECD(電子捕獲形検出器)を加えました。

この164型ECDは、親電子性化合物に特異的な感度を示すため、ppbオーダーの微量分析が可能です。PCB、残留農薬等の公害分析に威力を発揮します。

■特長

1. 超高感度を示します。

ハロゲン化合物に対し、FIDの2000倍以上の感度を示します。

2. 超選択性を示します。

ハロゲン化合物以外の有機化合物には、ほとんど感度を示しません。

3. 350℃まで使用できます。

^{63}Ni 線源のため、高温で使用できます。

4. 密封線源で安全です。

放射線源はステンレス筒で2重に囲まれており安全です。

5. 汚れに強いパルス印加方式です。

パルス周期を25 μs から400 μs まで5段階に切替できるため、汚れに対し効果的です。

■仕様

ECD

方式 共軸形

線源 ^{63}Ni 10mCi

使用温度 室温から350℃まで(安全装置付)

感度 20 A.ml/g

ECD電源

方式 パルス印加方式

出力電圧 30V

パルス幅 8 μs

パルス周期 25, 50, 100, 400 μs

ECD増幅器

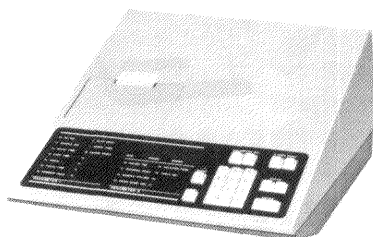
方式 バリキャップ形直流増幅器

感度 1×10^{-12} A(1mVフルスケール)

零補償 $\pm 1.5 \times 10^{-7}$ A

減衰 入力側1, 10, 10², 10³, 10⁴
出力側1, 2, 4, 8, ..., 1024, ∞

高性能、低価格 操作性に優れた 834型 日立クロマトデータ処理装置



このたび日立では、マイクロコンピュータを使用した分析機器用クロマトデータ処理装置834を開発いたしました。834型はガスクロマトグラフ、および液体クロマトグラフ用に作られたもので、同時処理が最大4台まで行なえる機能を有しており、従来日立で製作しておりました大形データ処理装置022型をモデルにし、機能、性能などを更に改良し、専用のデータ処理装置としたものです。

■特長

1. 正確なデータが得られます。

大形データ処理装置の技術を基に、マイクロコンピュータを使用し、様々なピーク波形処理のテクニックを用いていますので、従来のインテグレータにくらべ正確なデータを提供します。

2. クロマトグラフも同時に記録できます。

分析開始と共に、プリンタ紙上にクロマトグラムが書きはじめられます。そして分析終了と同時に処理されたピーク面積や、濃度結果がプリントされます。一枚の紙上にクロマトグラムと、濃度計算結果が分析終了と同時に得られますので、従来の様にデータの後処理に時間を必要としません。

3. 同時処理が最大4台までできます。

標準ではガスクロマトグラフまたは液体クロマトグラフ1台の処理をしますが、顧客の必要により最大4台まで拡張し、同時処理することができます。勿論、ガスクロマトグラフと液体クロマトグラフを同時に接続し、処理することもできます。

4. 再計算ができます。

分析が終了し、濃度結果がプリントされた後に取込んだデータを利用して再び計算しなおすことができます。

- 1) 波形処理を変えて計算しなおす
- 2) 定量法を変えて計算しなおす
- 3) パラメータを変えて計算しなおす。

5. 定量法は3種類で、ピーク面積、ピーク高さによる定量ができます。

- 1) 補正百分率法
- 2) 内部標準法
- 3) 絶対検量線法

ピーク面積、ピーク高さのいずれも可能です。

6. 打出しのフォーマットを選択できます。

あらかじめ用意された打出し項目を自由に組替えて、フォーマットを作り出すことができます。

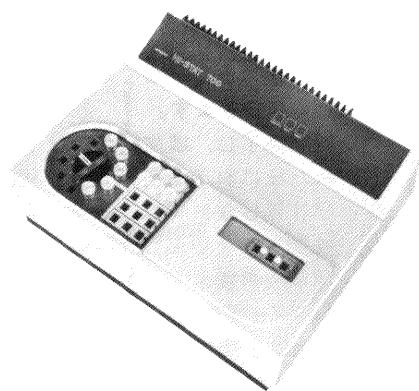
7. 種々のオプションが用意されています。

特別付属品としてテレタイプライター、テーブリーダ、高速プリンタ、プロッタなどが使用できます。

End Point法 Kinetics法 が併用でき、微量血清で 多項目の測定が一度にし かも簡単にできる 700型日立ハイスタット

近年、緊急検査装置、ベットサイドインストルメントあるいは、開業医向検査装置の要求が高まってきましたが、従来、種々発売されている自動分析装

置は、同一項目を短時間に多数測定できる特長がありますが、上記の要求を必ずしも満足していません。この要求を満足させるため、「操作つまみのないフルブルーフ（簡便操作）、高性能でしかも多項目短時間測定（患者単位の測定）が可能な日立ハイスタット700形」開発しました。測光方式には二波長分光測光法を採用し、緊急かつ簡便操作の機能をさらに向上させるため、試薬は測定用キュベットにあらかじめ封入されております。End Point 法、Kinetics 法両方の測定が可能です。



仕 様

	END POINT法	KINETICS法
血 清 量・	50 μ l	50 μ l
インキュベーション	時間 10分	5分
	温度 37°C	37°C
測 定	時間 20秒	30秒
	波長 540/600nm	340/380nm
	方式 2波長分光測光	2波長分光測光
表 示	3桁濃度	3桁国際単位濃度**
消費電力	250VA	
寸 法	50cm(幅)×44cm(奥行)×20cm(高さ)	
重 量	27kg	

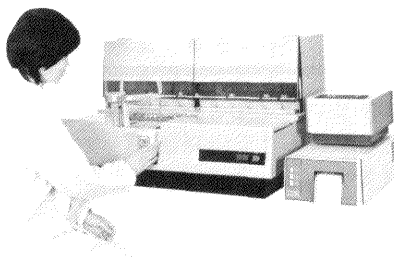
分析項目

END POINT 総たんぱく、アルブミン、総ビリルビン、血糖、コレ

KINETICS

ステロール、カルシウム硫酸亜鉛混濁試験、チモール混濁試験、ヘモグロビングルタミックオキザロアセティックトランスアミナーゼ、グルタミックピルビクトランスアミナーゼ、乳酸脱水素酵素、クレアチンフオスホキナーゼ、 α -ヒドロキシ酪酸脱水素酵素、アルカリフオスファターゼ、尿素窒素

世界で初めて 溶液比色方式による 尿の自動分析を行う 678型 日立尿自動分析装置



病院、検査センターなどにおける生化学検査においては、400、500型をはじめ、716型日立自動分析装置や、701型システム光度計、703型日立酵素反応速度測定装置などをひろくお使い頂いておりますが、日立製作所ではこの度、これらに加えて一般検査室における、外来、入院の患者の尿の分析を行なう、678型日立尿自動分析装置を開発・発売いたしました。

通常、尿検査には、検査用試験紙を尿検体中に浸し、その変色度合を色標本と比較する方法が主として使われております。この方法では、検査技師による個人誤差、照明の具合による誤差などがある上、衛生面でも問題が起り易いため、尿検査は臨床検査の中で、検査技師の方々に最も嫌われる仕事とされております。その上、尿検査の検体数は年毎に増加の一途を辿っており、今後、飛躍的に増加すると予想され、その自動化が強く望まれておりました。

本装置は、従来の検査用試験紙を用いる方式と異って、尿検体を試験管中で試薬と反応させ、発色した結果を光学的に比色測定するという、精度の高い溶液比色方式を採用し、糖、蛋白質、ウロビリノーゲン、ビリルビン、ケトン体、潜血、pHの7項目を同時に測定することができます。しかも、装置は常時スタンバイ状態にあり、検体の入った採尿コップをサンプル台に置くだけで、サンプリングから、試薬添加、発色、測定、結果の印字までを全く自動的に行ないます。したがって、従来の尿検査装置が定性分析のみを目的としたのに比べて、本装置は、定量分析にも適用できる世界で初めての尿自動分析装置です。

分析項目 および 分析法

分析項目	略 号	分 析 法	測定波長	
			λ_{nm}	λ_{nm}
糖	GLU	グルコースオキシターゼ法	505	700
蛋白質	PRO	蛋白誤差法	660	700
ウロビリノーゲン	URO	エーリッヒアルデヒド法	570	600
ビリルビン	BIL	アンビリルビン法	600	700
ケトン体	KET	アルカリニトロプルシッド法	570	600
潜 血	BLD	ギバーオキシターゼ法	600	700
pH	PH	指示薬法	600	505

なお、溶液比色による定量を行なうにもかかわらず、僅か70秒で測定結果が得られ、しかも、毎時120検体の速い分析処理ができます。

(編集後記)

■本号の巻頭言は、国立公害研究所の奥田先生にお願いしました。環境大気分析の困難さもさることながら、「ppbオーダーの濃度の試料に適当な分析機器がない」というご指摘は、私共分析機器を製造、販売する者にとって、重大な問題として受けとめるべきものと考えます。

■本号の報文では、天理よろず相談所病院より、703型日立酵素反応速度測定装置による γ -GTPの分析について報告して頂きました。

■ガスクロマトグラフによる、塩化ビニール

モノマー、スチレンモノマーの分析における、バックフラッシュ流路切換による分析時間の短縮法は、著者が独自に考案したもので、広い応用面が期待されます。

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
AUTUMN 1976, Vol. 19 No. 3

発行 昭和51年10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