

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SUMMER 1978
VOL. 21 NO.2

U.D.C. 543.422.25.087.9:517.443-37:681.322

解 説

R-900形日立フーリエ変換核磁気共鳴装置

解 説

R-900形日立フーリエ変換核磁気
共鳴装置……………
……………安部勝信 高比良禎資
笹淵 仁 小室文男 池辺義紀…1

電界脱離イオン化法(FD法)による
マススペクトロメトリ……………
……………望月康平
柴田 淳 広瀬 博 三井泰裕…5

775形日立炎光光度計について…
……………古賀正太佳 森谷一夫
島崎恒男 桑名 勉 内野興…9

アミノ酸分析の二、三の応用例……
……………鴈野重威 百目鬼秀子…11

日立ガスクロマトグラフ用悪臭物
質測定用付属装置とその応用……
……………永井久晃 吉田秀夫…14

トピックス

IMA-2A形 日立イオンマイクロ
アナライザ……………13

M-6010形 日立質量分析計制御装
置……………4

650-10形 日立分光けい光光度計…10

633A/635A形 日立高速液体
クロマトグラフ……………18

706/706D形 日立自動分析計用
特別付属装置……………8

安部 勝信* 高比良禎資*
笹淵 仁* 小室 文男* 池辺 義紀**

1. はじめに

1956年、高分解能核磁気共鳴装置(以下「NMR」という)の化合物の構造解析への応用の道が拓かれて以来、多くの技術的改善がなされ、装置の多様化が進んだ。その中で、日立が初めて開発に成功したR-24形シリーズに始まる主にルーチン測定用の60MHzの小形普及機種と、

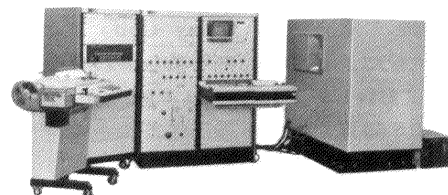


図1 R-900形 日立フーリエ変換核磁気共鳴装置

研究用の90/100MHzの大形多目的機種の2つの流れが生まれた。後者は、さらに、コンピュータ技術の進歩を背景にしてパルス・フーリエ変換法(以下「FT」という)の採用によって、従来測定が困難であった炭素核やその他の低感度の核種の測定が容易になり、一層応用分野が拡大されつつある。

今回製品化したR-900形日立フーリエ変換核磁気共鳴装置(以下「900形」という)は、長年の実績に基づいた高安定、高磁場(21,138ガウス)の大形永久磁石を採用し、炭素核(^{13}C)と水素核(^1H)のFTNMRの測定に必要な機能を持ち、操作性のよいデータ処理装置を備えており、ルーチン分析から研究用まで広い用途に応じられる万能形高性能FTNMR装置である。図1にR-900形の外観を示す。

2. 装置の構成及び特長

内部に発熱源をもたない永久磁石は精密な温度制御が可能であり、 2×10^{-4} の温度安定性により、分解能安定性は0.6Hz/16hである。これが優れた操作性の源泉となっている。また、外部試料の共鳴信号で磁場制御を行うEXTロック方式を採用し、その安定性は、長時間積算によってS/Nを改善する炭素核測定等では特に威力を発揮する。

コンピュータは12kWのコアメモリと65kWの磁気ドラムを標準装備しており、10万回以上の多数回積算でもその積算効率は失われず、小さな信号の見落としもない。コンピュータとの対話は、ルーチン操作のすべてを専用の操作パネルにより行うので非常に操作性がよい。また、使用頻度の高い試料温度可変装置、各種デカップル測定、自動 T_1 測定などが標準装備されており、付属測定ユニットには、CW測定ユニット、5mm径用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ VT共用プローブ、ホモスプイルユニット、各種特殊プローブなどを豊富に準備し、使用者のご要望に応じられるようにした。図2にR-900形の構成図を示す。

* 日立製作所 那珂工場 電子装置設計部

** 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ

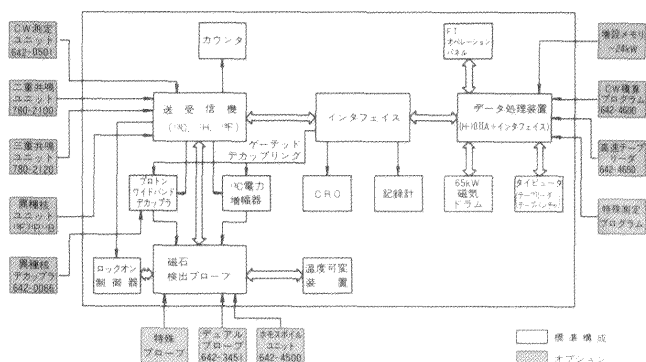


図2 R-900形の構成図

2.1 高磁場、高性能90MHz永久磁石

R-900形は高エネルギー積 ($7.2 \times 10^6 \text{GOe}$) の異方性アルニコ永久磁石材 (日立HIMAG II) を使用し、最適の磁石形状と、Fe-Co系高透磁率・高均質ボールピースの採用により、最小重量で90MHzの高均一な磁場を得ている。磁石は設定温度35°Cの恒温槽で $\pm 1/100^\circ\text{C}$ 以下に保温されており、安定な磁場が得られる。

磁石の均一度は5mm ϕ (^1H) 及び8mm ϕ (^{13}C) の試料に対して電流シム (Golay Coil) で補正を行い、さらに試料回転による平均化の効果も併わせると、分解能は 3×10^{-9} (0.3Hz) 以上になる。また、恒温槽で消費される電力は、僅か60Wであるから正に省エネルギーであり、維持費の安い経済的な装置である。

2.2 高安定 ^{19}F 核EXTロックシステム

磁場分布が安定であるため、外部試料 (^{19}F 核) の共鳴信号で磁場制御を行うEXTロックが可能である。この方法は、試料の出し入れでロックが外れないので、ルーチン測定には最適であり、また、測定試料中にINTロック用基準信号を入れるのが難しい異核種測定でもEXTロックが最適である。

ロックオンシステムは、トラッキングによるフィードバック制御を行って、レスポンスを早くしており、また、ロックオン状態での高速掃引やステップシフトでもロックオン状態を保つように工夫が加えられている。

2.3 簡便な操作

FT-NMRとしての操作は、パルスコントローラでパルス幅、入力振幅、フィルタの各設定をし、RFユニットで照射周波数を設定し、測定モード、データ点数、データ取込幅などの指定をタイピュータで行う。以降は、すべてFT-OPERATIONユニットのパネル上のプッシュボタン及びつまみにより自由誘導減衰信号 (以下「FID」という) の収集から収集データの各種処理及び記録までの一連の操作を行うことによりスペクトルが得られる。

FT-OPERATIONユニットでの操作内容は、データ収集開始、FID/FFT信号のディスプレイ表示、窓関数の指定、FFT、位相合せ、スペクトル幅、基準ピークの指定、スムージング処理、デジタル積分、部分拡大積算回数の指定、ベースライン処理、ピーク時のしきい値指定、書出し位置指定、記録計への書出し、停止指定などである。上述した機能はすべてリセットボタンにより初期データに戻れ

るほか、大容量メモリを使用しているため、データ収集後のFIDスペクトルは常時メモリに保存されているため、何度でも窓関数の指定変更ができる。

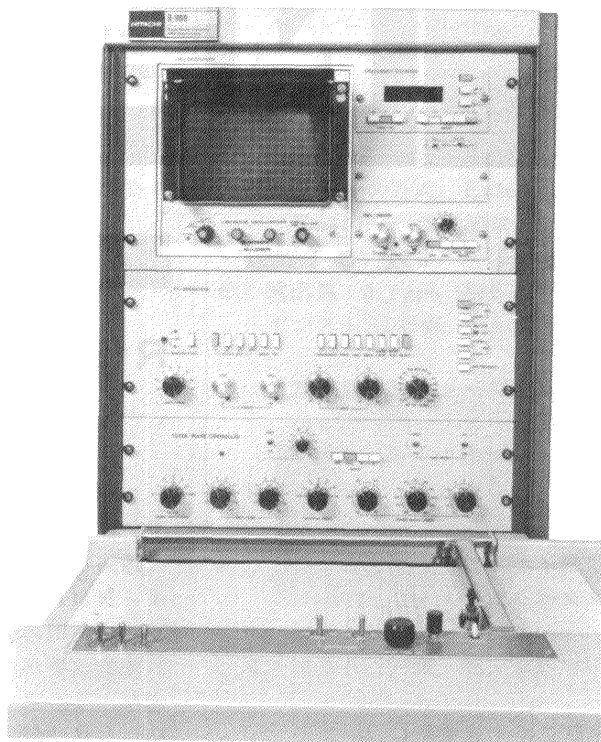


図3 R-900形の操作部

(上) 大形CRO、カウンタ、付属品 (二重共鳴装置)
(中) FTオペレーションユニット (データ処理部)
(下) 記録計

3. 主な仕様

R-900形の主な仕様は以下のとおりである。

3.1 性能

共鳴核種: 炭素核 (^{13}C)、水素核 (^1H)
周波数・磁場: 22.6MHz, 90MHz
2.1138テスラ恒温槽付永久磁石
分解能: ^{13}C 0.3Hz (8mm径)
 ^1H 0.3Hz (5mm径)
分解能安定性: 0.6Hz/16h
感度: 120以上 (^{13}C , 100%Et ϕ)
(単一パルス) 70以上 (^1H , 1%Et ϕ)
ロック方式: ^{19}F EXTロック
温度可変: $-120^\circ\text{C} \sim +200^\circ\text{C}$ (^1H)
 $-50^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$ (^{13}C)
温度安定度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$
記録計: Y-T (デジタル掃引方式)
チャート幅 555 $\times$ 280 (mm)
コンピュータ: HITAC 10H/A
記憶容量: 12kWコアメモリ
65kW磁気ドラム
データ点数: 2k, 4k, 8k (16Kオプション)



データ取込幅：10kHz(クリスタルフィルタ)
 データ取込時間：8 k 点で 1 秒 (250ppm取込時)
 最大積算回数：50万回以上
 ピーク位置精度： $\pm 0.1\%$ (300ppm)
 照射周波数可変幅： ^{13}C 8 kHz, ^1H 2 kHz
 プロトンワイドバンドデカップラ (PWD)

： ^{13}C — ^1H

オフレゾナンス、選択デカップル、完全デカップル、ゲートッドデカップル
 出力10W

A/D変換器：12ビット 1台

D/A変換器：10ビット 2台

フーリエ変換：変換処理時間 8 k 点/8 秒

FT操作パネル：プッシュボタン操作によるデータ処理
 パルスモード： 90° — τ — 90° パルス

180° — τ — 90° (T_1) パルス

ゲートッドデカップルパルス

ホモスポイルパルス

窓 関 数：指数及び台形(増大、減少指定可)

自 動 T_1 ： T_1 測定、計算、記録、ピーク表作成

デ ー タ 保 存：紙テープ

3.2 その他

据 付 条 件：電源 単相100V (または115, 200, 220, 240V) $\pm 10\%$, 50/60Hz
 標準測定時約1.2kVA, 最大3kVA,
 第3種接地, 室温18~28°Cの任意温度,
 変動幅2°C, 冷却水 不要。

寸 法・重 さ：操作卓 110×120×140(cm)

240kg

磁石部 71×139×125(cm)

1,700kg

002 B 55×70×140(cm)

120kg

4. 測定例

装置の性能を示すスペクトルを図4～図8に示す。

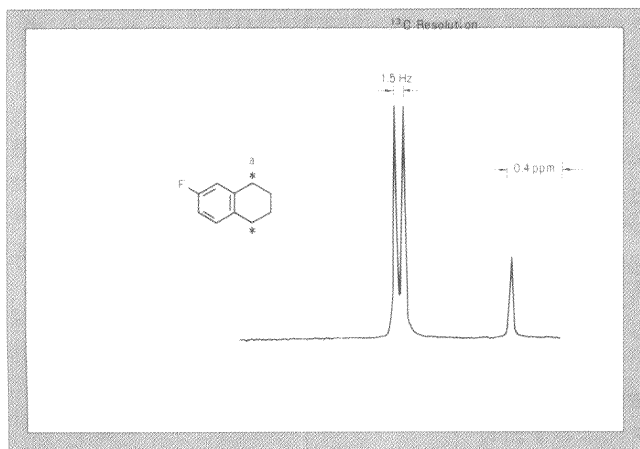


図4 分解能測定例

試料：フルオロテトラリン

ここに示した例は0.1Hz/点の理論分解能で得られたスペクトルで、aの ^{13}C が ^1H とのスピン結合で1.5Hzの分裂を示している。(＊は ^{13}C ラベル)

試料は大阪大学産業科学研究所 安藤喬志先生ご提供

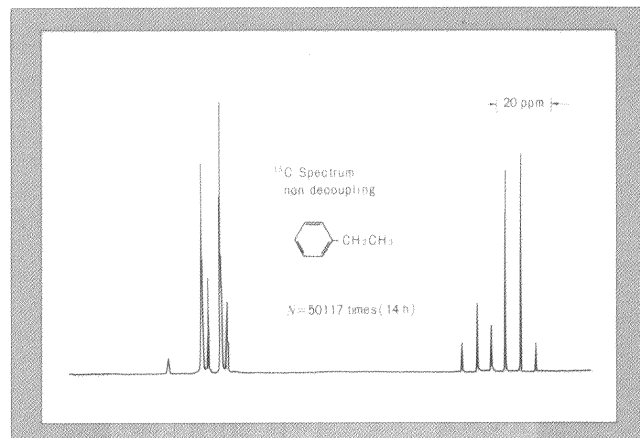


図5 安定性測定例

永久磁石の長時間の分解能安定性は、0.6Hz/16hと、極めて高い。

試料：エチルベンゼン

エチルベンゼン100%のプロトンデカップルなしのEXTロックで測定したスペクトルです。

14時間の測定でも ^1H とのスピン結合が明確に観測されており、磁場・分解能とも極めて安定していることがわかる

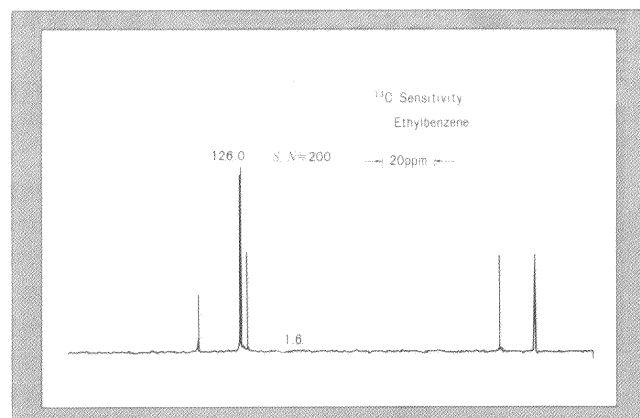


図6 感度測定例

微量な試料の測定時間を大幅に短縮できる。

試料：エチルベンゼン

8 mm試料管のS/N比の測定スペクトルで、標準的な測定条件でS/N $\approx$ 200を示している。

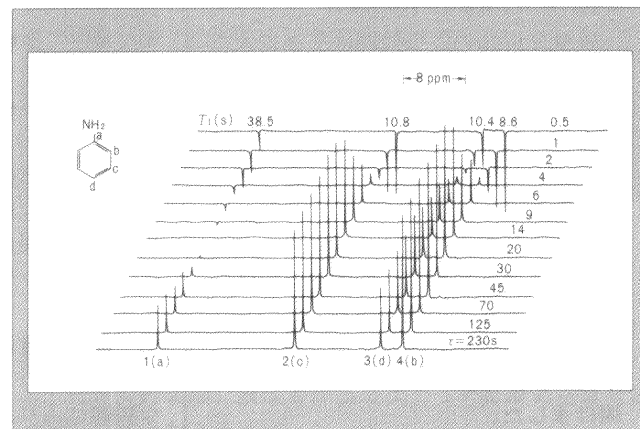


図7 自動 T_1 測定例

試料：アニリン

データのサンプリング、FFT、レコーダへの記録などすべて設定条件に従って自動的に測定が行われ、終了後に各々のピークの T_1 を計算し、打出しを行う。

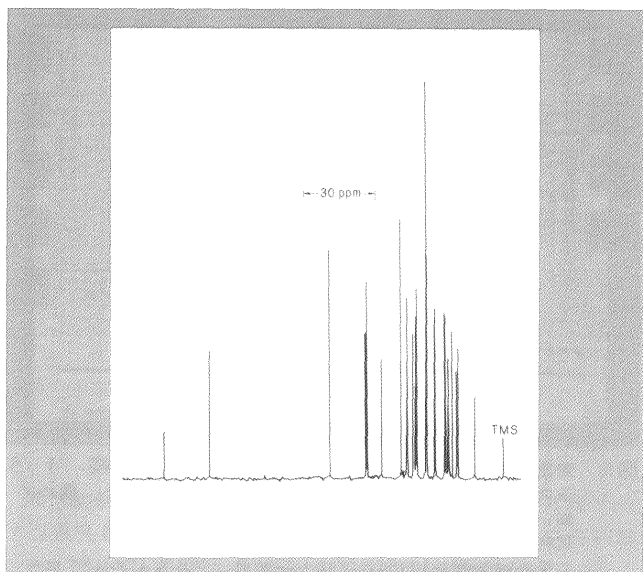


図8 微量試料測定例

全量で5mgのコレステロールを2mmOD、1.5mmIDのマイクロチューブを使用して1時間積算で測定したスペクトルである。微量な試料でもマイクロチューブを使用することにより、短時間で高いS/Nのデータが得られる。

測定条件
パルス幅: 20 μ s
パルス間隔: 1 s
データ点数: 16K
測定幅: 300ppm
積算回数: 3600回

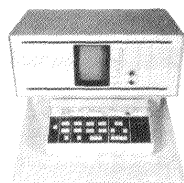
5. 結 言

永久磁石の安定な磁場で高性能の維持が容易であること、炭素核、水素核のFTNMRとして必要な機能、性能、をもち、応用測定に必要なほとんどの付属装置を備えていること、冷却装置や大電力を必要とせず、保守が簡単であることは、大方の化学研究者の要望に合致したものであると思う。

Topics

高安定化・高性能化し、
ワンタッチオペレーション
が可能

**M-6010形日立質量分析
計制御装置**



M-6010形 日立質量分析計制御装置

質量分析計の応用範囲は年々拡大されてきましたが、中でも、GC/MSの発展は目覚ましいものがあります。分析装置自体にも、MID、CIなどの新技法がとりいれられ、高性能化、多機能化が活発に進められています。また、コンピュータを中心とするエレクトロニクスの発展も急速で、最近ではLSI 1個でコンピュータの機能をもつ、いわゆるマイクロコンピュータが出現するにいたり、分析計の制御にも新しい道が開けました。

M-6010形日立質量分析計制御装置は、分析計をより高性能、高安定なものにし、同時に質量分析計のもつ能力

を極めて簡単な操作で誰でもが引出せるようにするために、マイクロコンピュータ応用技術を縦横に駆使して開発された新時代の制御装置です。このシステムでは、マイクロコンピュータにより非常に複雑な制御が可能なので、従来のハードではとうてい実現できなかったような高精度、高機能を矛盾なく満足させることができます。

この制御装置は、M-60形日立質量分析計の標準装置として、また、RMU-6 MG形日立質量分析計には特別付属品として装備することができます。機能としては、主に磁場制御、磁場掃引、マスマーキング、MID及びディスプレイなどがあります。種々の機能を組合せてより高度な機能となり、しかも簡単な操作で達成することができます。

■特長

(1) ワンタッチオペレーション

普通のGC/MS操作はもとより、多重イオン検出(MID)、マスマーカ、ピークモニタなど測定に必要な機能が同一のパネル面に集約され、デジタルプッシュボタンでワンタッチ操作ができます。

(2) 高い精度と優れた安定性

マイクロコンピュータによる多面的な制御により、マスマーカが ± 0.2 マスの高精度で安定に表示されます。

(3) 高安定多重イオン検出(MID)測定

自動ピーク捕捉、自動ピーク補正機

構により、長時間安定してピークを捕捉できますから、信頼性の高いマスフラグメントグラムが測定できます。

(4) 使いやすく見やすいディスプレイ

目的とするマスピークを表示させることはもちろん、マスフラグメントグラムを4チャンネル表示でき、しかもズーム機構によりモニタ範囲を任意に変更できます。

(5) 高速サイクリックスキニング

質量数50~500を2秒でサイクリックスキニングできますから、キャビラリカラムの時やデータ処理の場合などの測定などに威力を発揮します。

(6) 豊富な機能のMID

本制御装置のMIDは、ハード的に構成されたものとは異なり、 μ CPU制御によるため、非常に豊富な機能を出しています。特にMID測定中に、測定を中断したりすることなく、次のような操作が可能です。

測定m/eの変更(実質的に測定チャンネルが増えたように使用できます)
感度変更、測定m/eのマスピークの観察
マスフラグメントグラムのCRT表示
バックアップのワンタッチ操作
自動ピーク捕捉
自動ピーク補正
面積表示(CRT)スタート・ストップ

電界脱離イオン化法(FD法)によるマスペクトロメトリ

望月 康平* 柴田 淳* 広瀬 博* 三井 泰裕**

1. はじめに

質量分析計の応用範囲の拡大に伴い、イオン化法も従来の電子衝撃(Electron Impact, 以下「EI」という)法の他に、化学イオン化法、インビーム法、電界脱離イオン化法(Field Desorption, 以下「FD」という)など、特殊なイオン化法を加え、測定方法が多様化してきている。

その中でも、FD法は、試料の気化過程を経ずにイオン化を行う点が他のイオン化法と異なり、熱分解しやすい試料や難揮発性試料の測定に有効であるため、技術的に不完全な部分が残されているにも拘わらず、市場の要求が強い。

日立FD装置は従来の直接導入部からエミッタを挿入する構成を採用し、電源部にはエミッタ電流をプログラム制御する回路を取入れ、操作性を向上させた。また、操作に伴う高電圧による危険を防止する保護機構を備えるとともに、高価なエミッタを保護する誤動作防止をも配慮した装置である。

以下、日立FD装置の原理、特長及び応用例などについて述べる。

2. 原 理

FD法は、Becky等¹⁾によるカーボンホイスカを用いたエミッタの採用から急速に発展してきた。FD法のイオン化機構は、本質的には、カーボンホイスカの使用以前から行われていた電界電離法(Field Ionization, 以下「FI」という)と同様である。その機構は、小さな曲率半径をもつエミッタと対向電極の間に8~12kV程度の電界を加えて、エミッタ先端で分子からトンネル効果により電子を引抜き、イオン化を行うものである。生成したイオンは、電界の作用で対向電極に設けられたスリットから出射される。FDがFIと異なる点は、エミッタに直接試料を塗布する点にある。FDの場合、試料は直接高電界の中に置かれるため、気化過程を経ることなくイオン化される。これは、他のイオン化法がすべて試料の気化を前提としているのに比べて大きな特徴であり、FDが従来測定が難しかった熱分解し易い試料や難揮発性試料に対し有効なイオン化法となるゆえんである。

図1にFD装置の原理図を示す。エミッタには+3~+6kVの正の高電圧が印加される。正電圧はイオン加速電圧に相当する。エミッタに対し、約1~3mmの位置にエミッタと平行に対向電極があり、負の高電圧(-3~-6kV)が印加される。両者の電位差により生じた電界で、試料はイオン化され出射される。対向電極の分析部側にはレンズ、アーススリットが設けてあり、レンズには0~2kVの正

電位が印加され、出射イオン流を偏向させる。また、エミッタには電流線が接続され、エミッタに通電して加熱を行う。これはエミッタ上に塗布された試料の分子運動を活発にし、電界による脱離を容易にするためである。この場合、エミッタに流す電流を制御してイオン電流が安定に得られるように調節する。

FDエミッタとしては、現在はタングステン線の上にカーボングラファイトの樹状結晶を成長させたものが多く用いられている²⁾。エミッタとしての条件は、(1)鋭い先端形状をもつニードルが多数存在すること、(2)試料塗布状態で先端形状が損なわれず、十分な電界強度を維持できること、(3)化学的に安定であること、(4)機械的強度が強いこと、などがあげられる。エミッタとしては、カーボン樹状結晶の他にも、金属のホイスカ³⁾、炭素繊維毛の加工⁴⁾などが提案されているが、性態、強度などでカーボン樹状結晶に及ばない。カーボン樹状結晶の成長には8~12h必要とし効率が悪いため、短時間で作成できるエミッタの開発が待たれている。

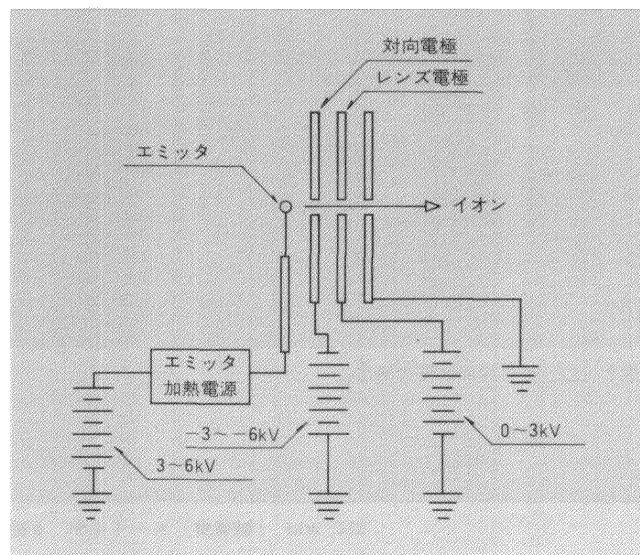


図1 FDイオン源の原理図

試料は溶液状態にしてエミッタに塗布する。塗布法には直接溶液中にエミッタを浸すDipping法と、マイクロシリンジにとり針先端に液滴を作ってエミッタに浸み込ませるシリンジ法とがある。

Dipping法は手軽であるが、使用試料量が多い、塗布量の調整が難しいなどの欠点があり、シリンジ法は取扱法は煩雑であるが、微量試料の塗布が可能で、塗布量の調整

* 日立製作所 那珂工場 電子装置設計部

** 日立製作所 中央研究所 第4部



が容易であるなどの利点がある。

試料を塗布したエミッタは、プローブ先端に取付けイオン源部に挿入する。正及び負の高圧をエミッタ、レンズ、対向電極に印加する。エミッタ電流を徐々に上げると、10～20mA程度で試料の脱離が起こる。イオン化の状況は全イオンモニターで全イオン流の一部をとらえて観察し、イオン化が安定に起こる条件にエミッタ電流を制御し、磁場を走査してFDスペクトルを得る。

3. 構成及び特長

FD装置では、エミッタと対向電極に設けられたイオン出口口との位置関係が検出感度に大きく影響する。エミッタと対向電極との間隔(1～3mm)は感度に比較的影響が少ない。この距離を狭めすぎると、放電を起こしてエミッタを損傷する。したがって、エミッタ、対向電極間距離は固定するのが望ましい。一方、対向電極に平行な平面内でのエミッタのイオン出口口に対する位置精度は感度に対する影響が大きく、位置の微調整が必要である。これらの条件から、我々は、イオン出射方向と垂直な方向よりエミッタを挿入する構成を採用した。この基本構成をもとにFDイオン源、プローブ、FD電源を操作性、安全性を考慮して設計した。(図2)

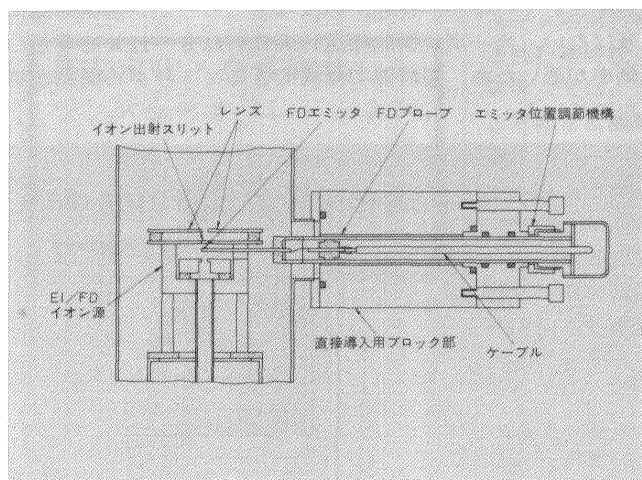


図2 EI/FD共用装置の構成

(1) FDプローブ

FDプローブの外観写真を図3に示す。エミッタを先端に挿し込み、イオン源へ挿入し、電源より供給される正の高電圧及びエミッタ加熱電流をエミッタに与える機能をもつ。また、エミッタ位置はプローブ挿入長さを調整する微調機構だけで行うことができる。FDプローブは従来の直接導入装置と置き替えて設置するもので、操作は直接導入測定の場合と同様に容易にできる。エミッタ挿入路の安全面も考慮して、プローブ引出し時は高電圧部分を接地し、エアロックバルブの開閉を示すモニタランプを取付け、誤操作による事故の防止に役立っている。

(2) FDエミッタ

エミッタとしては、径10 μ mのタングステン線にカーボングラファイトの樹状結晶を成長させたものを用いる。樹状結晶が長さ30～40 μ mで密に成長しているものは試料が付着する表面積が広く、したがってエミッタとしての性能を損なわずに多量の試料を塗布できるため、検出イオン量も多く、望ましい形状である。図4にエミッタの一部を拡大した走査形電子顕微鏡(SEM)写真を示す。樹状結晶の形状は、測定毎に劣下し、1つのエミッタでの測定回数は20回がほぼ限度である。

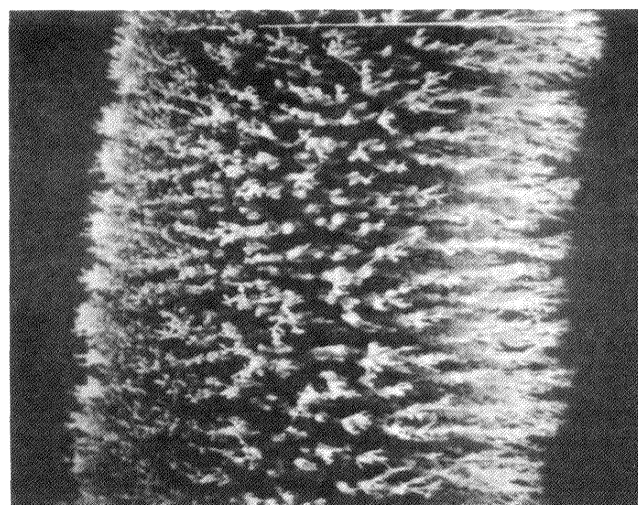


図4 エミッタ部の走査電子顕微鏡による拡大像

(3) FD/EI イオン源

FDイオン源は、EI専用イオン源の直接導入口をFDエミッタの通過可能な大きさに改造した構造である。各電極の配置、形状などに変更がなく、そのままEIイオン源として使用できる。FD測定時には、レンズを除くすべての電極は負の高電圧となる。

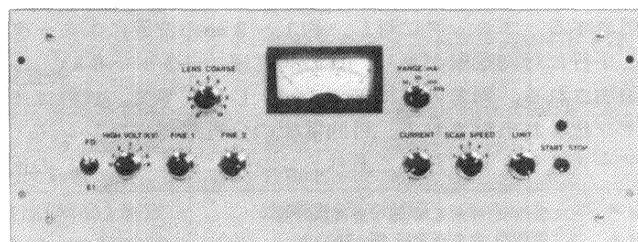


図5 FD用制御電源

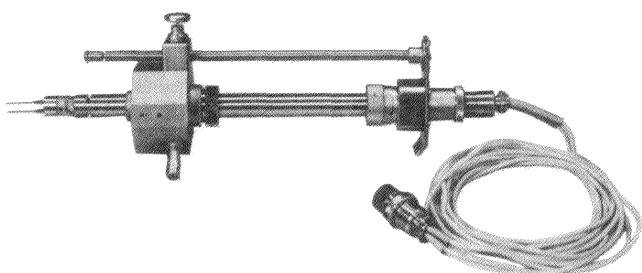


図3 FDプローブの外観

(4) FD電源 (図5)

エミッタ電位、対向電極電位、レンズ電位、エミッタ加熱電流などを供給する。エミッタ電位は、E Iモードでのイオン加速電位(0~6.4kV)に設定する。負電位は0~6kV 6段切換である。レンズ電位は、0~3kVまで粗調整、微調整ができる。エミッタ電流は、電流をプログラム制御して一定速度で上昇させる回路により供給される。電流上昇速度は選択可能で、試料により適当な上昇速度を選ぶことにより、生成するイオン量を安定化し、FDスペクトルの測定を容易に行うことができる。

また、FD操作中に高電圧部に感電したり、誤動作により高価なエミッタの損傷などを防ぐため、プローブ及びエミッタ挿入路のエアロックバルブに連動した保護機構を設け、高圧からの保護、エミッタの保護、誤動作の防止を考慮した安全に操作のできる構成となっている。

(5) 試料塗布機構

試料塗布は、エミッタの性能、エミッタ電流の制御と同様、FD測定を行ううえでの重要なポイントである。試料塗布法は前述のように微量試料の測定、試料量の調整が可能なシリジ法を採用している。シリジ法では、塗布作業中にエミッタを断線する危険があるため、光学顕微鏡下で微調機構により塗布を行う装置を使用している。

4. 応用測定例

以下にRMU-7 M形日立二重収斂質量分析計にFD装置をつけて測定した例を示す。測定は

エミッタ電圧	+4.8kV
対向電極電圧	-4kV
エミッタ加熱電流	10~20mA

の条件で測定している。

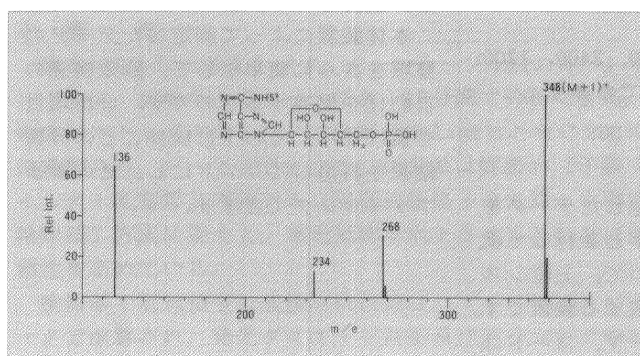


図6 アデノシンーリン酸 m/e 347

(1) アデノシンーリン酸 (図6)

リン酸塩となった物質は熱分解し易く、従来のイオン化法では分子イオンの測定が難しいもののひとつとされていた。図6は水メタノール溶媒を使用してエミッタに塗布し、測定したスペクトルである。分子イオンに相当する(M+1)+イオンがベースピークとして検出され、リン酸結合の解離したと思われるm/e268などのフラグメントピークが検出されている。FDでは、この例のように分子イオンに相当するイオンが(M+1)+の形で現われる場合がある。試料によりその傾向は異なり、また測定条件(特にエミッタ温度)によっても変化する。

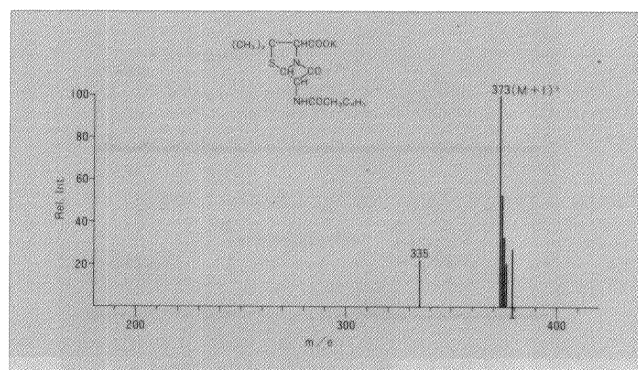


図7 ペニシリンG K塩 MW 372

(2) ペニシリンG K塩 (図7)

ペニシリンGは、かびが生産する抗生物質であり、KのほかNa、Ca、プロオインなどの塩として使用される。Na、Kなどの塩となった物質も気化過程での分解により分子イオンの測定が難しい。FDでは(M+1)+の形で分子イオンに相当するピークがベースピークとなって検出される。また、Kの脱離によると思われるm/e 335のフラグメントピークも検出されている。

(3) マルトース (麦芽糖) (図8)

糖類は難揮発性であり、熱分解しない状態での測定が難しい。マルトースにプロトンの付加した(M+1)+イオン(m/e 343)がベースピークとして検出され、さらに脱水ピークが現われる。

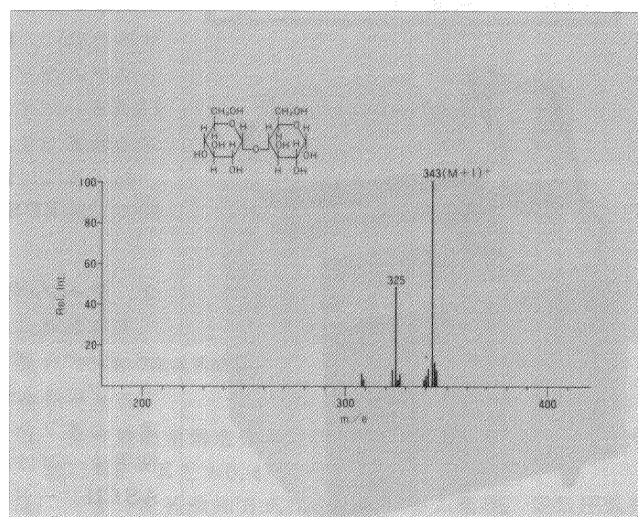


図8 マルトース (麦芽糖) MW 342

(4) エピチオスタノール オキサイド (図9)

エピチオスタノールの代謝第1段階の生成物であり、E I測定では、S→Oの脱離したイオンが得られるだけで、S→Oの有無が判定できなかった。FDスペクトルでは、分子イオンがベースピークとなり、S→O部分の脱離したフラグメントピークも検出され、構造式が確認された。また、エミッタ電流12mAと14mAでピーク比が入れ替わっているのがわかる。FD測定では、このようにエミッタ電流によりスペクトルが変化する例がよく現われる。

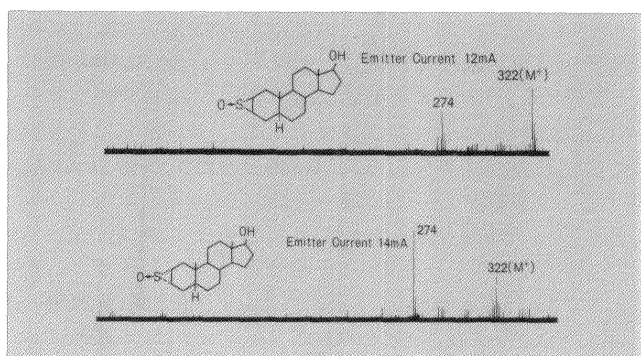


図9 エピチオスタノール オキサイド

5. おわりに

以上FD装置の概要、応用例等について述べてきた。FD装置が不安定物質を測定する上で極めて有効な測定法であり、操作性の向上によりさらに広い範囲で用いられるようになることを期待する。また、FDが難しい測定法と

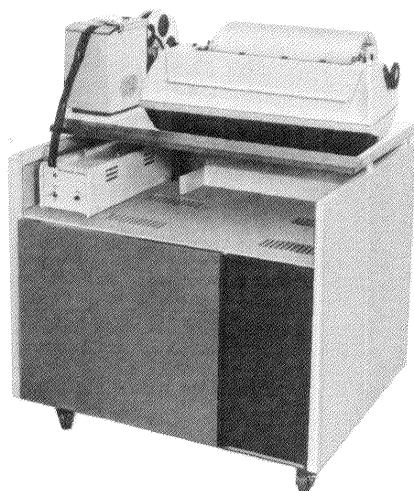
される理由となっている測定の安定性、再現性の問題点、エミッタ温度によるスペクトルの変動、試料塗布状態による測定条件の変化、エミッタの性能のバラツキなどは、エミッタの検討をはじめとする今後の研究にまちたい。

■参考文献

- 1) Schulten, H.R. & Beckey, H.D. :
Org. Mass Spectrom **6** 885 (1972)
- 2) Beckey, H.D. Hilt, E. & Schulten, H.R. :
J. Phys. E (Sci. Instrum.) **6** 1043 (1973)
- 3) Wightman, R.M. Hinton, D.M. Sammons M.C. &
Bursey, M.M.: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **17**
208 (1975)
- 4) 田口, 川辺, 神原, 鹿又: 質量分析学会第25回年会
講演要旨集 **28** (1977)

Topics

706/706D形 日立自動分析装置用 特別付属装置



特別付属装置(アナログモニタを除く)

706/706D形日立自動分析装置は、同時分析項目数の任意選択、自動項目切換、比色分析とRATE分析の同時組合せ測定、分析条件が自由に設定できるなど、数々の機能をもった装置として、ユーザの方々より格別なご愛顧をいただいております。このたび、測定したデータの整理を容易にし、検査業

務の能率向上を図るなど、706/706D形をさらに広くご利用いただくため、次のような特別付属装置を発売しましたのでご紹介します。

1. システムインターフェイス

本体装置によって測定したデータをデジタルプリンタのチャートに印字すると共に、臨床検査システム、病院システムなど上位システム（例えばHILAS）にオンラインでシリアル転送する装置です。

転送速度は9600、4800、2400、1200、600、300BPSより選択できます。

2. テープパンチャ

本体装置によって測定したデータをデジタルプリンタ印字と並行して紙テープにさん孔するもので、上位システムとオフラインで接続する装置です。使用テープは8単位テープ、コードはASCIIコード（偶数パリティ付き）です。

3. アナログモニタ

本体装置によって測定する分析項目のうちRATE分析のみを取出し、その吸光度の時間的な変化をアナログ量で記録計に連続的に記録するものです。「RATE分析の測定過程をみたい」というような場合に便利です。

4. ラチェットプリンタ

感圧紙を使用して同一データを2～3枚複写するプリンタです。分析結果をそのまま検査結果報告書として依頼元に渡し、控を1枚手元に残したい場合に便利です。ロールチャートから報告書への転記業務を完全になくすることができます。チャートの折りたたみ長さは、5、6、7インチより選択できます。

5. 横打ちプリンタ

本体装置によって測定したデータの整理をさらに簡単にして、臨床検査の自動化を促進するものです。分析項目を横に並べ、その下に検体ごとの分析結果を打出してリストにし、そのままファイリングできます。

775形 日立炎光光度計について

古賀正太佳* 森谷 一夫* 島崎 恒男* 桑名 勉* 内野 興一*

1. はじめに

炎光光度計は、Na、Kの定量分析手段として、生化学検査において重要な位置を占めている。臨床分析器として、高精度測定はもちろんのこと、近年、検体数の増加とともに、ルーチン分析器として、簡便性及び迅速性への要求が特に強まっている。さらに、精神科におけるLi分析の要求も、炎光光度計に向けられている。

これらの要求に応えるため、日立では、従来の205形日立炎光光度計に大幅な改良を加えて、775形日立炎光光度計（以下「775形」という）を開発した。最も顕著な新技術は、マイクロコンピュータの導入であり、これにより、ゼロ校正及び濃度校正をプッシュボタン化し、従来のつまみ操作の煩わしさを解消した。また、内部標準補正、積分及び検量線補正などの演算も、マイクロコンピュータにより高精度に処理しており、新たに開発した独立燃焼方式のバーナと相まって、測定値の再現性を向上させた。さらに、希釈ミス、試料不足、校正液の取り違いなどを監視する機能を備えることによって、測定値の信頼性を一層高めた。また、ビペットを用いた希釈操作の煩わしさと誤差を防ぎ、かつ省力化を図るため、オートサンプラ及びオートダイリユータと組合せれば、トータルシステム炎光光度計として、測定に要する負担を大幅に軽減している。

2. 構造

図1に775形の構成を示す。ターンテーブル式のオートサンプラは、30検体までセットでき、13分間で分析できる。検体はオートダイリユータで内部標準Li液とともに200倍に希釈され、バーナで発光する。測光系は従来の〔干渉フィルタ+光電管〕方式から〔凹面回折格子+半導体検知器〕方式に変えて、集光効率を向上させるとともに信頼性を高めている。

検知器で電気信号に変換された後は、マイクロコンピュータで演算され、発光ダイオード表示及びプリントアウトされる。

3. 特長

- (1) マイクロコンピュータの内蔵により、
 - ① ゼロ校正、濃度校正などの操作がすべてプッシュボタン化され、つまみ操作を一掃した。
 - ② 希釈率異常、検体吸込途切れ、オーバースケールなどを検出表示し、測定ミスを防ぐ。
 - ③ 付属の標準試料以外に、手もちのプール血清を濃度校正に用いることができる。
- (2) 30検体/13分の処理能力をもつオートサンプラとオートダイリユータとの組合せで、簡便、迅速、高精度な分



775形 日立炎光光度計

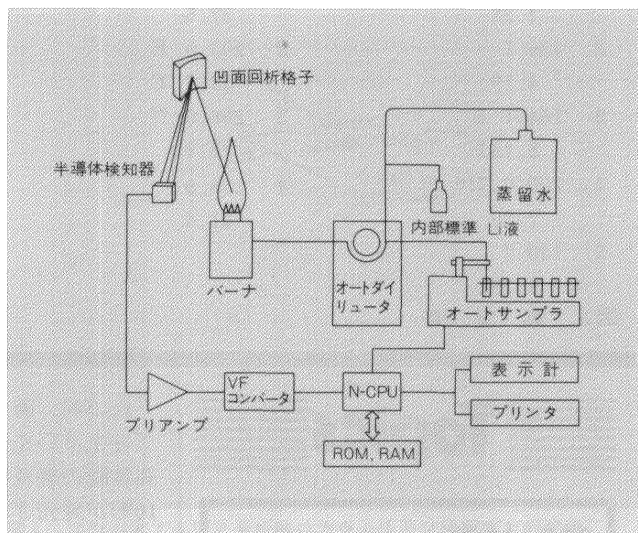


図1 775形の基本系統図

析ができる。

- (3) 独立燃焼室構造の高性能バーナの開発により、変動係数はNa、Kとも0.4%の安定性がある。
- (4) イオン電流検知方式によるフレイム監視、空気圧監視、停電時再起動防止、マニホールド形ガス制御部など、充分な安全対策が講ぜられている。
- (5) 無取差凹面回折格子と半導体光検出器の採用により、安定した測定値が得られる。
- (6) 標準装備のプリンタ、組込式のダイリユータと、設置面積が縮小されている。

4. 主な仕様

分析原理	内部標準法による炎光光度法
分析元素	Na, K, Li
測定モード	血清(Na, K) 尿(Na, K) リチウム
内部標準元素	Na, K測定時: Li Li測定時: 直接法

*日立製作所 那珂工場 光学装置設計部



測定濃度範囲	Na: 0 ~ 200mEq/ℓ (血清・尿共)
	K: 0 ~ 9.99 " (血清)
	0 ~ 99.9 " (尿)
	Li: 0 ~ 9.99 " (血清)
フ レ ー ム	空気プロパンフレーム
再 現 性	Na, K 0.4%
(変動係数)	Li 0.8%

5. 測定例

図2に測定例を示す。表示は通常(測定Na 3桁, K 2桁)と高精度測定(Na 4桁, K 3桁)がスイッチで切換えられる。緊急検体測定時には、プリンタに赤印字され、検体番号が保存される。図3に205形 炎光光度計と775形の相関を示す。Naで±3 mEq/ℓ以内で良く一致している。

血清高精度測定	尿高精度測定
* 0.0	* 0.0
0.00	0.0
** 150.0	** 150.0
5.00	50.0
1 140.8	1 137.4
4.28	37.5
2 139.7	2 103.9 E
4.19	39.7 E
3 164.1 E	3 200.0 H
5.18 E	25.7
4 200.0 H	4 138.0
7.89	41.6
5 140.3	
4.26	

サンプル吸込途切
が希釈率不適切

Naの濃度が
200mEq/ℓ以上

図2 測定例

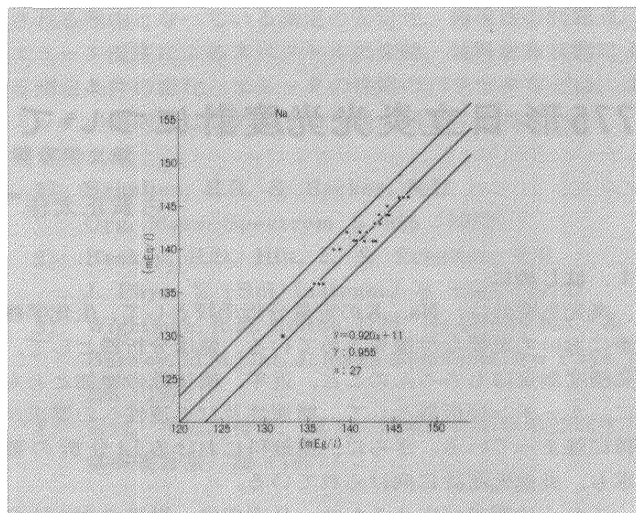


図3 205形 炎光光度計と775形の相関

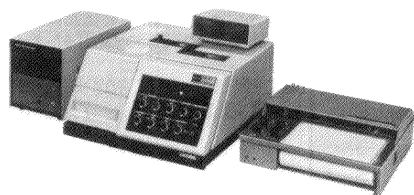
6. おわりに

以上、775形の概要を述べた。マイクロコンピュータの採用とトータルシステム化により、操作の単純化、迅速化及び高精度化が達成できた。特にトータルシステムにおいては、簡便性だけでなく、スタートボタンを押せば終了のブザーが鳴るまでの空き時間を、次の測定の準備や他の測定などに使えるなどの利点がある。プロパンガスに対する安全対策も含めて、どなたにも手軽に測定できる炎光光度計を開発し、ご提供することができたと考えている。

Topics

650-10形

日立分光けい光光度計



650-10形
日立分光けい光光度計

長い間、御愛顧戴いた204A/S形 日立分光けい光光度計に代って、新たに高性能の普及形分光けい光光度計650-10形が発売されました。

650-10形は、新しい光学系の採用により、更に高感度・高分解能になったほか、増大するけい光測定の要求に応じて、自由に使える大きな試料室と、豊富な付属品を備えています。

■特 長

(1) 少い試料で極めて高感度です。

高性能大口径回析格子と、横形光束光学系の採用により、必要試料量が従来の1/3以下になったうえ、格段と感度が向上しました。

(2) 優れたスペクトルが得られます。

この種の装置では初めての連続スリットと、パルスモータによる6段波長走査により、高い分解能でのスペクトルが得られます。

ルが得られます。

(3) 応用測定に適しています。

広く開かれた大形試料室と、完備した特別付属品により、りん光・偏光測定、ゲルスキャナーなど、多くの応用測定が容易に行えます。

(4) 測定データの利用が容易です。

測定結果は、メータ、デジタル表示、056形レコーダの何れにも表示されるほか、X-Yレコーダインターフェイスも完備し、データの取扱いを容易にしています。

(5) LC検出器に適しています。

650-10(LC)形は、マイクロフローセルを備え、液体クロマトグラフ検出専用機です。他の機種にも容易にマイクロフローセルが取付けられます。

U.D.C 543.544.4.084.82-52:[547.466:547.96]

アミノ酸分析の二、三の応用例

鴈野 重威* 百目 鬼秀子**

1. はじめに

アミノ酸分析は、たん白質化学における一次構造の研究だけでなく、医学的分野や、薬品・食品・飼料など、およそたん白質やアミノ酸の関与する分野では欠くことのできない分析である。

1958年、米国ロックフェラー研究所のMoore研究室において、Spackman, Steine, Mooreらが、たん白質の一種であるリボヌクレアーゼの構造研究のために生み出したアミノ酸の自動分析法¹⁾は、アミノ酸分析の自動化のみならず、液体クロマトグラフィが機器分析としてスタートしたことで非常に重要な意義をもっている。その後、分析法、装置両面にわたる進歩によって、その応用範囲も著しく拡大されてきた。また、分析時間の短縮、分析感度の向上、試料の導入やデーター処理も含めた完全自動化という目標に向って、改良と研究開発が進められてきた。

筆者らは、アミノ酸の高速液体クロマトグラフィについて、検討を続けて来た結果^{2), 3), 5)}、たん白質加水分解物の約20種のアミノ酸を45分で、また生体液中に存在する約40種のアミノ酸及びその類縁物質を3時間余りで高速分離する手法を開発し、同時に、予め72個の試料管に試料を0.5mlずつセットしておく、所定のプログラムに従って、試料の添加、分析を順次自動的に行うオートサンプラや高圧微量・高性能ポンプ、凹面回折格子を用いた光度計、また分析計の制御及びデーター処理にマイクロコンピュータを使用することによって、試料の導入から分析結果のプリントアウトまで、自動的に連続分析できる835形日立高速アミノ酸分析計（以下「835形」という）を開発⁴⁾した。

ここでは、この835形を用いて分析を試みた二、三の応用例について報告する。

2. アミノ酸の高速液体クロマトグラフィ

液体クロマトグラフィでは、例えば隣接した2つのピークを完全に分離することが基本である。これは、分配係数にかかわる2つのピークの相対的な溶出位置（選択性）と、ピークをいかにシャープに溶出させるか（カラム効率の向上）に関係する。前者は、(1) 溶離液のpH、(2) 溶離液のイオン種とその濃度、(3) 溶離液中の有機溶媒（ここではエタノール）濃度、(4) カラム温度などについて検討を加えることであり、後者は、(1) 充てん剤の微粒子化、(2) イオン交換樹脂のカラムへの均一な充てん、(3) カラムサイズと溶離液の線速度などに関係する諸因子の効率をよくすることである。これらの諸因子に関して種々検討を加えた結果、最適のアミノ酸分析条件を決定した⁴⁾。



835-50形日立高速アミノ酸分析計

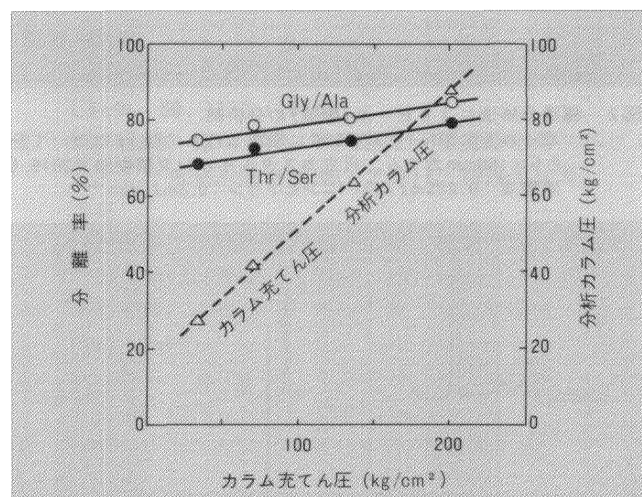


図1 カラム充てん圧と分析時のカラム圧及び分離率との関係

3. イオン交換樹脂のカラムへの充てん

カラムは、たん白質加水分解物中のアミノ酸分析、いわゆる標準分析法では、内径2.6mm、長さ150mmを、また生体液分析法では、内径2.6mm、長さ250mmを用いた。カラムの充てんは、それぞれのカラムに、スルホン酸形のカチオン交換樹脂（日立カスタムイオン交換樹脂#2619）をスラリー法で高圧で充てんした。

カラム充てん圧力と、分析時のカラム圧、それぞれの条件で充てんした場合のカラム効率を表わす目安として、トレオニン/セリン及びグリシン/アラニンの分離率を図1に示した。これから、カラム充てんは、200 kg/cm²の高圧で充てんしたほうがカラム効率がよいことがわかった。この場合、通常分析中のカラム圧は、約90 kg/cm² くらいであることがわかる。これらの結果から、カラム充てんに際しては、カラム圧が200～230 kg/cm² になるように流量を設定して、2時間緩衝液を流してから分析に使用した。

* 日立製作所 那珂工場 副技師長、理博

** 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ

通常、ポンプ流量を最高の1.0ml/minに設定して充てんし始め、圧力が200kg/cm²以上になったら、順次流量を0.7、0.6、0.55ml/minと下げ、圧力計指示が200~220kg/cm²で安定した時点から2時間充てんを続ける。その時のポンプ流量は、約0.4~0.6ml/minになる。

なお、カラム充てんは、標準分析法では第1緩衝液IP-H-1)、生体液分析法ではカラム充てん用塩化リチウム溶液(IPF-P)を用いた⁶⁾。

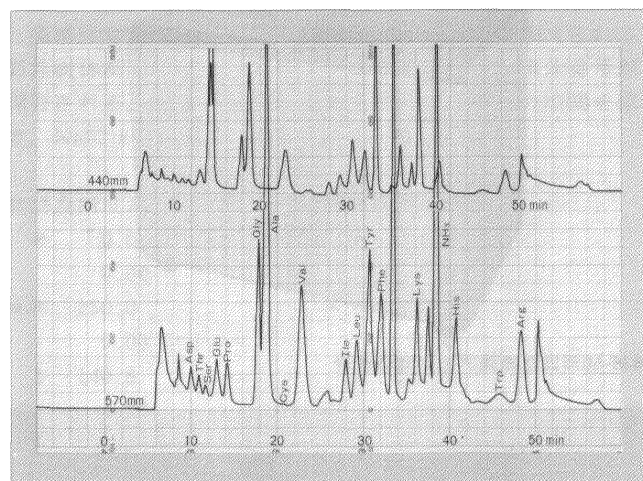


図2 標準分析法によるビール(醸造)の分析例
ビールを0.02N-HClで5倍に希釈したもの50μlについて分析。
2.6×150mmカラム、日立カスタマイオン交換樹脂#2619、50°C、
溶離液：0.225ml/min ニンヒドリン：0.3ml/min



図3 標準分析法によるビール(合成)の分析例
(分析条件は図2と同じ)

4. 応用分析例

4.1 標準分析法による分析例(図2~4)

図2及び図3は、ビールの分析例である。欧州産の缶ビールをそれぞれ0.02N-HClで5倍に希釈したものをオートサンプラを用いて、50μlについて分析した。

図2は普通醸造ビールといわれているもので、全体にアミノ酸含有量が多く検出されているが、特にグリシン、アラニン、バリン、チロシン、ヒスチジン、アルギニンなどが多く、また、図3は合成ビールといわれているもので、図2に比べて全体にピークが小さく、アミノ酸の含有量が

少ないことがわかる。しかし、両者ともビールの特長であるプロリンが、大量に検出された。

図4は、10倍に希釈した日本酒の分析例で、図2及び図3のビールに比較して、大量のアミノ酸が検出された。しかし、ビール中に検出されているアスパラギン酸の前に現われる酸性成分とプロリンは少ないことがわかる。

4.2 生体液分析法による分析例(図5~8)

図5は尿の分析例である。健康な成人男子の尿を、凍結保存したものについて分析を試みた一例である。

次に、松及びきんひばの葉の水抽出物のアミノ酸組成を調べた。抽出法は、図6に示すとおりで、それぞれの葉25mg相当量についての分析例のクロマトグラムを図7及び図8に示した。

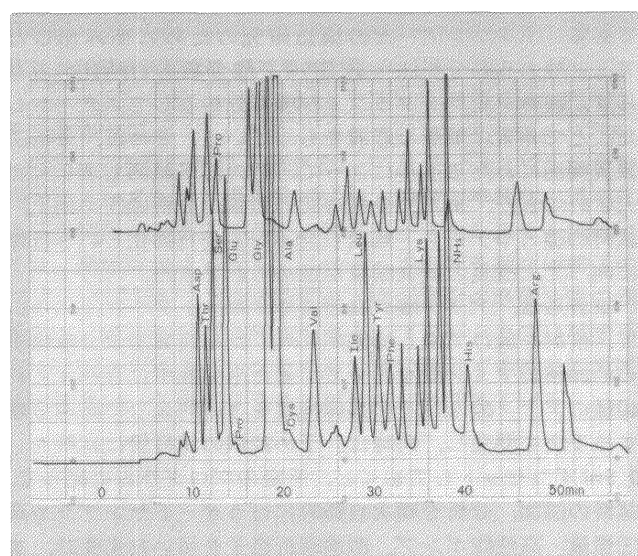


図4 標準分析法による日本酒の分析例
日本酒を0.02N-HClで10倍に希釈したもの50μlについて分析。分析条件は図2と同じ。

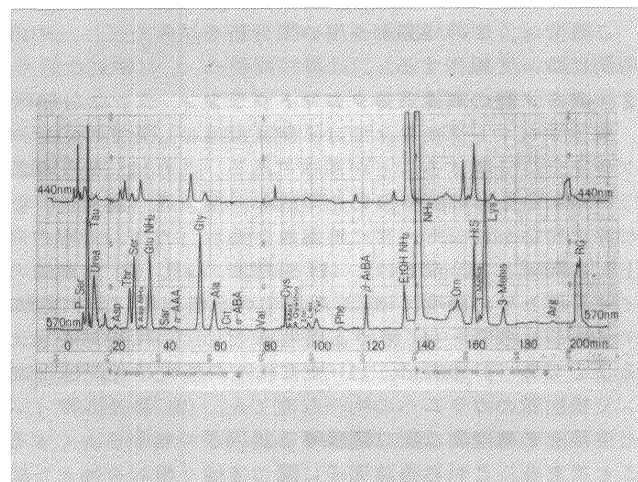


図5 生体液分析法による尿のクロマトグラム
凍結保存尿をそのまま50μlについて分析。
2.6×250mmカラム、日立カスタマイオン交換樹脂#2619、
36-41-47-65-68°C 5段切換え、クエン酸リチウム緩衝液：
0.275ml/min、ニンヒドリン：0.3ml/min

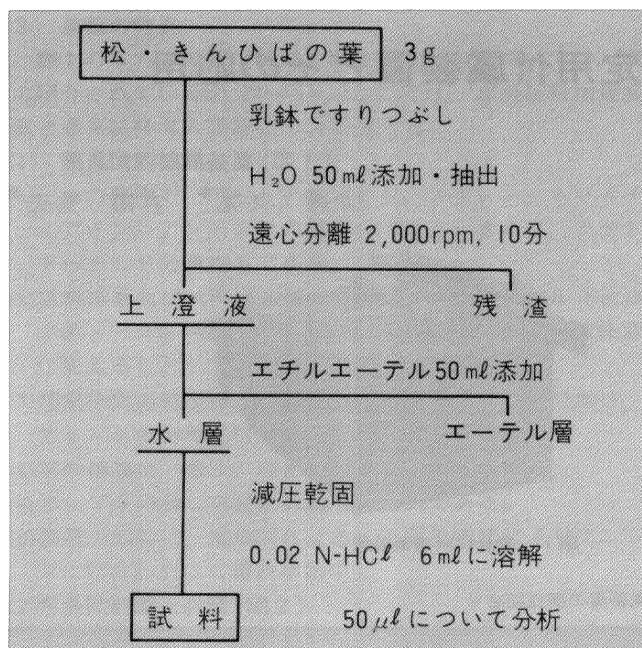
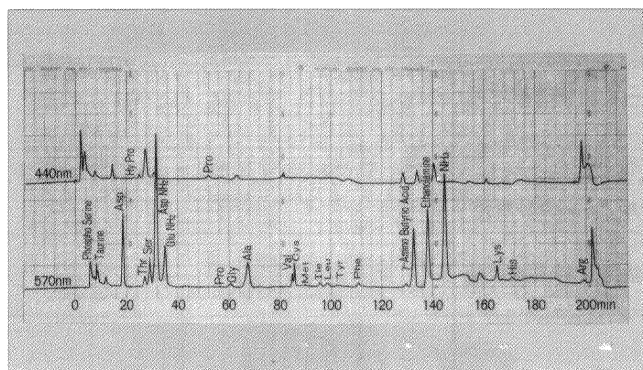
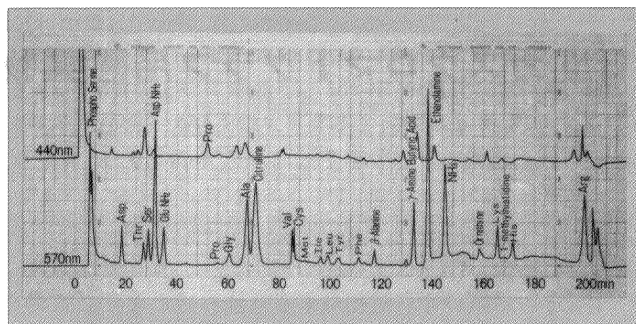


図6 植物の葉の試料調製法

図7 生体液分析法による“松の葉抽出物”のクロマトグラム
(分析条件は図5と同じ)図8 生体液分析法による“きんぴば抽出物”のクロマトグラム
(分析条件は図5と同じ)

5. おわりに

本稿では高速アミノ酸分析計による応用例について述べた。アミノ酸分析法も、高速化、高感度化されて来るにしたいが、従来出来なかった分析も可能となり、新たな応用分野もひらけてくることが期待される。しかし、さらに感度を向上させて、少量の材料による分析も必要で、例えば、けい光法による高感度分析、大量のアミノ酸中のごく少量の物質を見分けるための高分離化などについて、一層検討を重ねていきたいと考える。

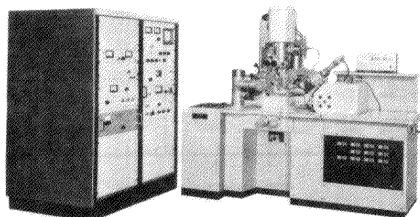
■参考文献

- 1) Spackman, D.H. Stein, W.H. Moore, S.; Anal. Chem., **30**, 1190 (1958)
- 2) 鴎野重威, 藤田一紀, 武内静士; 第12回応用スペクトロメトリ東京討論会講演, **2 B11**, 1976年10月, 東京
- 3) 鴎野重威, 小島勝浩, 藤井芳雄, 藤田一紀, 武内静士; 同上第13回講演, **1 B06**, 1977年10月, 東京
- 4) 鴎野重威, 山崎義一, 嶋田三男; 本誌Vol.20, No. 4 **1784** (1977)
- 5) 武内静士, 藤田一紀, 中島史登, 有川喜次郎; 日本化学会誌, **1978 (No.1)** 64 (1978)
- 6) 835形 日立高速アミノ酸分析計 取扱説明書

Topics

二次イオン像の解像力を
向上させた

IMA-2A形
イオンマイクロアナライザ



IMA-2A形 イオンマイクロアナライザ

この度、日立では、従来より販売してまいりました、イオンマイクロアナライザ IMA-2 形を発展させた機種として、IMA-2 A 形を開発いたしました。

新 IMA-2 A 形の主な特長は、従来の二次イオン解像度 $2\mu\text{m}$ を、最高 $1\mu\text{m}$ に向上させたことにあります。このほかにも、質量分析計検出器入力前段に偏向電極を設け、S/N比の改善を図りました。一次イオンビーム加速電圧を 15kV から 20kV に高め、一次イオン量の増加、ビーム径の改善を行ったなど、各所に改良を加えました。

また、特別付属装置として、深さ方

向の濃度分布分析装置も開発いたしました。この装置は、エッチング穴の周辺部からの信号を除去して計測することによる、測定精度の向上を目的としたもので、従来の IMA-2 形にも装着できます。

IMA-2 A 形の仕様（主要改善点のみ）

一次イオンビーム径（二次イオン解像度） $1\mu\text{m}$

一次イオン加速電圧 最高 20kV
S/N改善用二次イオン偏向機構内蔵



U.D.C 543.544.4.084.83:543.053:614.718

日立ガスクロマトグラフ用悪臭物質測定用付属装置とその応用

永井 久晃* 吉田 秀夫*

1. はじめに

環境庁告示第47号（昭和51年9月22日）により、悪臭追加物質としての、アセトアルデヒド、スチレン、及び二硫化メチルの測定方法が定められた。日立では、この告示の方法に準拠した悪臭物質測定用付属装置を開発したので、装置の概要とその応用例について、ここにご紹介する。

2. 装置の構成

悪臭物質測定用付属装置の構成組合せは表1のとおりで測定対象物質に応じて、必要装置（部品）を組合せる。

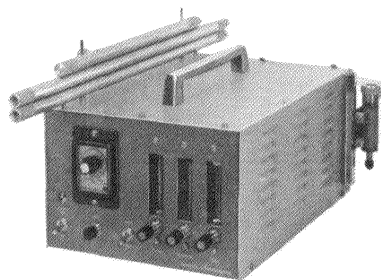


図1 悪臭試料捕集装置

表1 日立悪臭物質測定用付属装置の構成組合せ

No	装置(部品)名	適用物質 用途内容	硫化水素 メチルメル カブタン 硫化メチル 二硫化 メチル	トリメチル アミン (アンモ ニア)	アセト アルデ ヒド	スチレン	
						低 温 濃縮法	常 温 捕集法
1	悪臭試料採取装置	トリメチルアミン、アンモニアの硫酸濾紙による捕集用		○			
2	悪臭試料分解濃縮装置	低温濃縮法によるS化合物、トリメチルアミン、スチレンの濃縮及びトリメチルアミンの分解用	○	○		○	
3	硫黄化合物濃縮用部品	1ℓ試料採取びん、S化合物用試料濃縮管他	○				
4	トリメチルアミン分解濃縮用部品	分解びん、試料濃縮管他		○			
5	悪臭試料導入装置アダプタ	S化合物、トリメチルアミン、スチレンの低温濃縮法における加熱導入用部品	○	○		○	
6	悪臭試料捕集装置	アセトアルデヒド、スチレン、トリメチルアミン、アンモニアの試料捕集及びアセトアルデヒドの濃縮用		●	●		●
7	アセトアルデヒド用部品	50ℓテドラバッグ、吸収びんなどのアセトアルデヒド濃縮用			●		
8	スチレン濃縮用部品	低温濃縮法によるスチレン濃縮管、7ℓ試料採取びん、セントルヒータ他				●	
9	スチレン導入部品	スチレン常温捕集法によるスチレン捕集管、加熱導入管他					●
10	悪臭試料導入装置	低温濃縮管と常温捕集管加熱用電源、流路切換コック付スイッチ台他	●	●		●	●
11	悪臭物質測定用カラム	S化合物、トリメチルアミン、スチレン、アセトアルデヒドの専用分析カラム	○	○	●		●

○：従来品（旧5物質－硫化水素、メチルメルカブタン、硫化メチル、トリメチルアミン、アンモニア用）

●：新製品（追加3物質－アセトアルデヒド、スチレン、二硫化メチル用）ただし、二硫化メチルは従来品のS化合物用装置を、そのまま適用可能。

*日立製作所 那珂工場 光学装置設計部

3. 装置の特長

表1のうち、装置（部品）No1～5、11については、既に紹介されているので1), 2), 3), ここでは、悪臭試料捕集装置と悪臭試料導入装置について述べる。

(1) 悪臭試料捕集装置 (図1)

- (1) 一つの装置で、アセトアルデヒド、スチレン、トリメチルアミン、アンモニアの捕集ができる。さらに、アセトアルデヒドの濃縮もできる。
- (2) 試料捕集及び試料濃縮時の流量は、ニードルバルブ付ロータメータ3個により、 $150\text{ml}/\text{min} \sim 12\text{ml}/\text{min}$ まで任意に変えることができる。
- (3) 捕集時間の設定は、自動、手動、いずれも可能であり、スイッチの切換えによる。
- (4) 試料捕集は、吸引、吐出のいずれも可能である。
- (5) ポンプを内蔵し重量約11kgで可搬式である。
- (6) 装置の始動は、電磁弁による大気開放機構によりスムーズに行なわれる（特許申請中）。

(2) 悪臭試料導入装置 (図2)

- (1) 低温濃縮法及び常温捕集法に共用できる。
- (2) 低温濃縮管あるいは常温捕集管の加熱はタイマ設定による自動である。切換スイッチにより手動も可能である。
- (3) タイマ設定時間だけ低温濃縮管及び常温捕集管を加熱する FLUSH MODE とタイマ設定時間が過ぎても加熱を続ける HOLD MODE のいずれも可能である。切換えはスイッチによる。
- (4) 濃縮管あるいは捕集管の加熱は、流路切換コック付上下台のスイッチと連動で行われる安全回路である。



図2 悪臭試料導入装置

4. 応用例

4.1 アセトアルデヒドの分析例

図3は、テドラバッグ中のアセトアルデヒド0.1ppmを含むガス50ℓを、悪臭試料捕集装置により、吸収びんにヒドラゾン（アセトアルデヒド-ヒドラゾンとして、 $50\mu\text{g}$ 相当）として吸収し、10mlの四塩化炭素で抽出し、その10μℓ（アセトアルデヒド-ヒドラゾンとして50ng相当）をガスクロマトグラフへ注入したクロマトグラムである。

図4は、50ngのアセトアルデヒド-ヒドラゾンをマイクロシリンジにより直接ガスクロマトグラフに注入したクロマトグラムである。悪臭試料捕集装置の回収率のよいこと

がわかる。

図5は、ディーゼル車排ガスの分析例である。試料21ℓをヒドラゾンとして吸収し、10mlの四塩化炭素で抽出後、その8.7μℓを、ガスクロマトグラフに注入したクロマトグラムである。0.1ppmのアセトアルデヒドが検出されている。

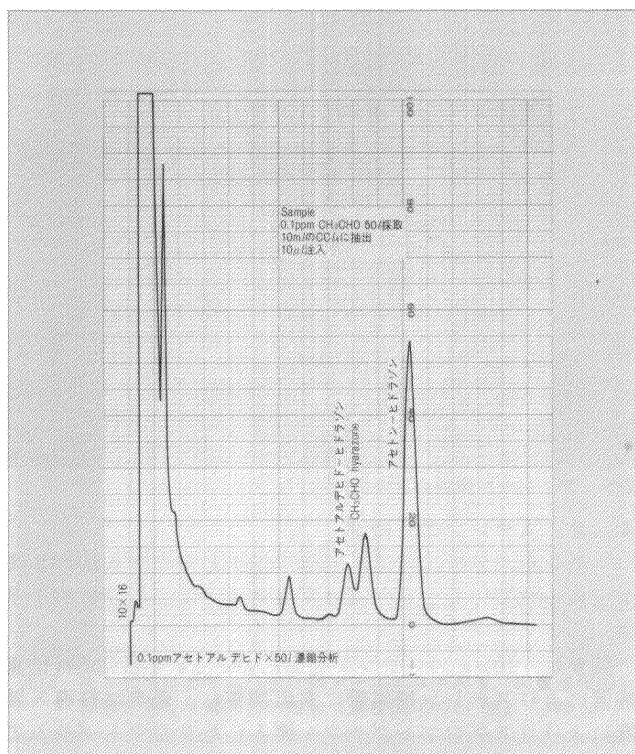


図3 0.1ppmアセトアルデヒド×50ℓ濃縮分析

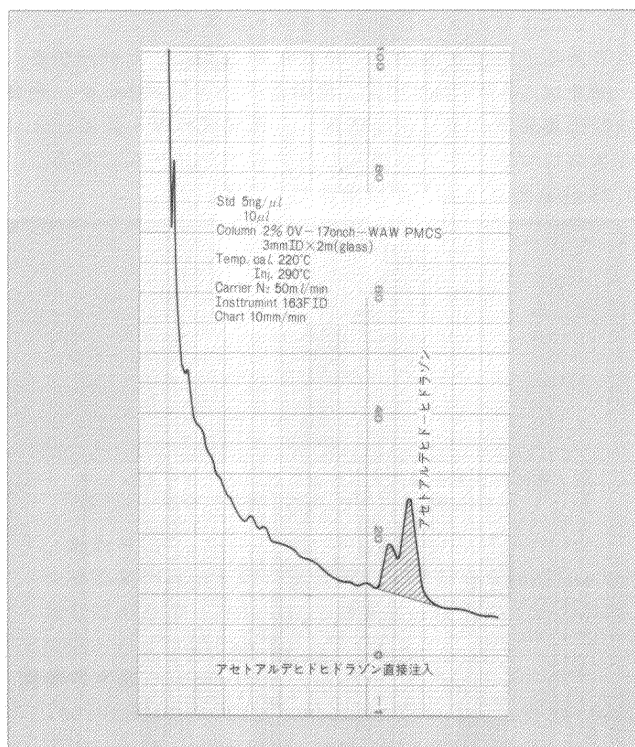


図4 アセトアルデヒドヒドラゾン 直接注入

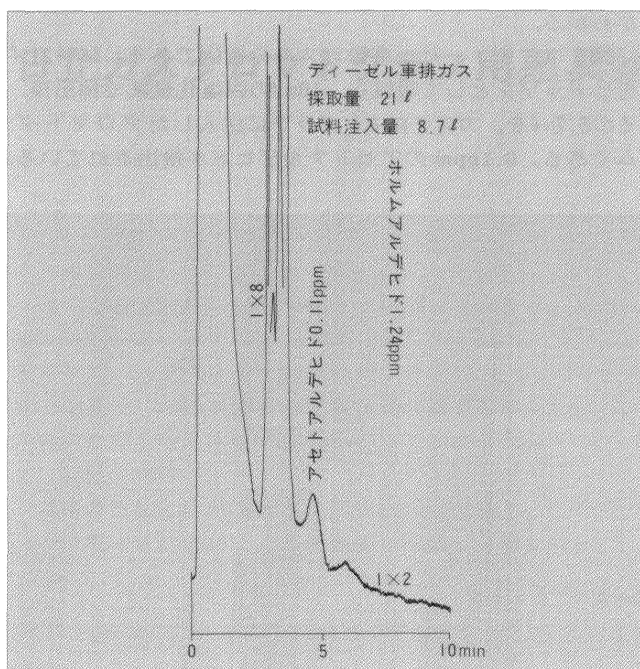


図5 ディーゼル車排ガスの分析

4. 2 スチレンの分析例

スチレンの分析法には、低温濃縮法と常温捕集法の2法が定められているが、今回は常温捕集法による分析例を示す。

図6は、10 μ gのスチレンを含むガス1ℓを悪臭試料捕集装置によりスチレン捕集管に常温捕集し、悪臭試料導入装置によりガスクロマトグラフへ導入したクロマトグラムである。

図7は、10 μ gのスチレンを含む標準溶液をマイクロシリンジによりガスクロマトグラフへ注入したクロマトグラムである。常温捕集法により回収率のよいことがわかる。

図8は、ABS樹脂加工工場敷地内の大気200mlを、悪臭試料捕集装置により常温捕集し、悪臭試料導入装置によりガスクロマトグラフへ導入したクロマトグラムである。

0.23 ppmのスチレンが検出されている。

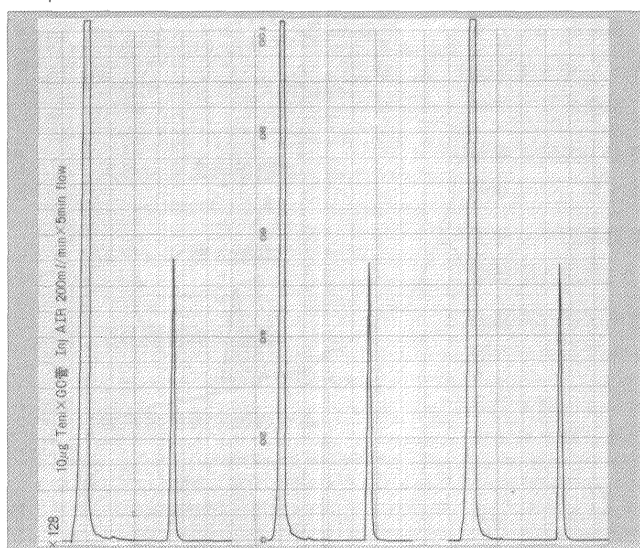


図6 スチレン 10 μ g 捕集管→GC注入

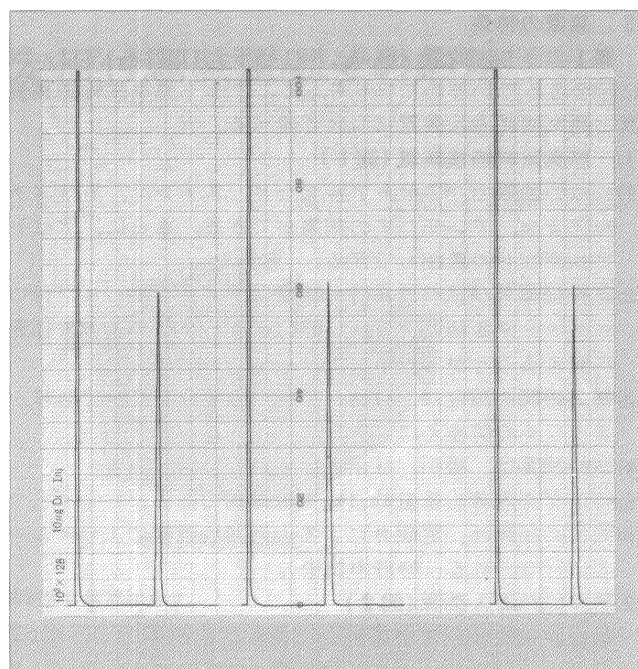


図7 スチレン 10 μ g 直接注入

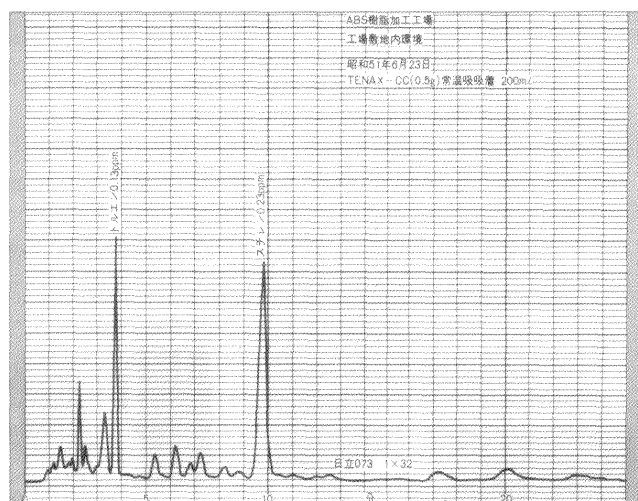


図8 ABS樹脂工場内敷地環境ガスの分析

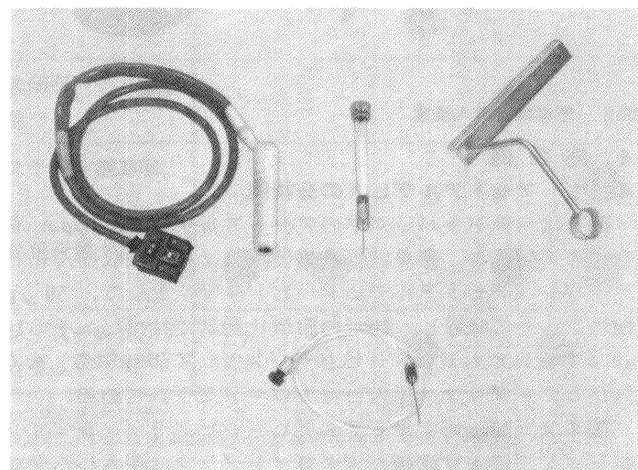


図9 スチレン導入部品 (スチレン捕集管, スチレン導入管他)

4. 3 溶媒追出（試料濃縮）装置としての応用例

常温捕集法は、溶媒追出（試料濃縮）法として応用することができる。試料溶液中の微量成分を検出する場合大量の試料を注入することは、ガスクロマトグラフの特性から不可能である。この場合、常温捕集管に大量の試料（100 μ l程度）を注入し、溶媒だけを常温で追出し、次に、常温捕集管をガスクロマトグラフに接続し、加熱することにより、微量成分をガスクロマトグラフを導入検出することが可能となる。今回は、特に高いカラム効率の要求されるガラスキャピラリカラムへの応用例を示す。高沸点試料をガラスキャピラリカラムで分析するために、常温捕集管は直接ヒータを巻いた構造に改造した（悪臭用常温捕集管にはヒータは巻いてなく、別の加熱管で加熱する方式である）。

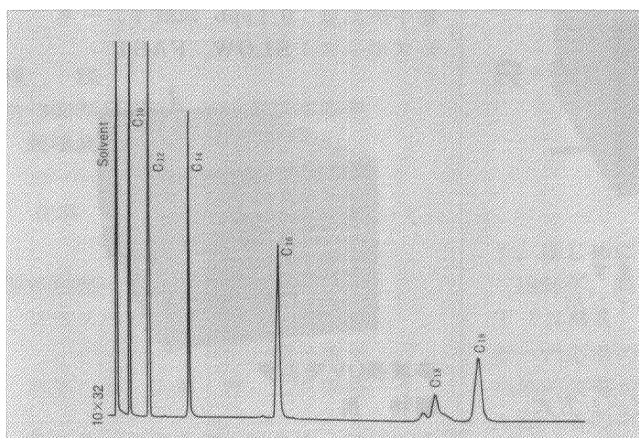


図10 キャピラリカラムに脂肪酸メチルエステルを直接導入した場合（1 μ l）

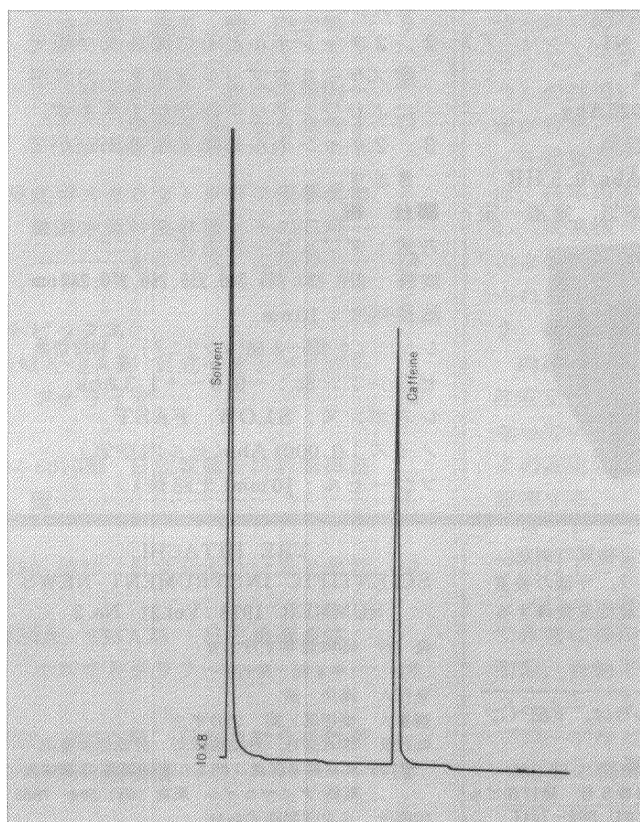


図11 キャピラリカラムにカフェインを直接導入した場合（1 μ l）

図10、図11は、それぞれ、脂肪酸メチルエステル、カフェイン1%を含む試料1 μ lをマイクロシリンジにより直接ガスクロマトグラフへ注入したクロマトグラムである。

図12、図13は、それぞれ、脂肪酸メチルエステル、カフェイン0.01%を含む試料100 μ lを常温捕集管に注入し、溶媒を追出した後、捕集管をガスクロマトグラフに接続し、加熱して試料をガスクロマトグラフへ導入したクロマトグラムである。直接注入とほとんど変わらない結果の得られているのがわかる。

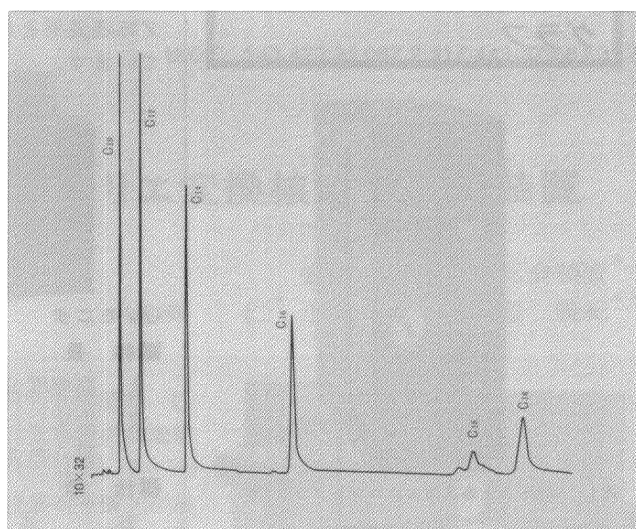


図12 キャピラリカラムに脂肪酸メチルエステルを、大量溶媒追出装置を通して導入した場合（濃度図10の1/100）（100 μ l）

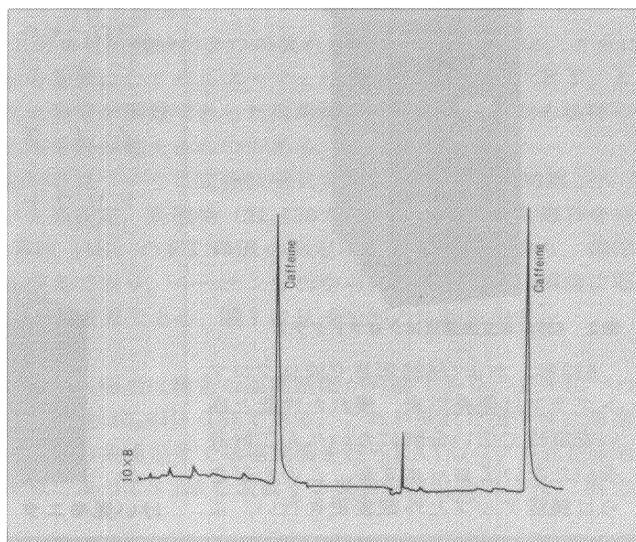


図13 キャピラリカラムにカフェインを大量溶媒追出装置を通して導入した場合（濃度図11の1/100）（100 μ l）

5. おわりに

日立悪臭物質測定用付属装置により悪臭規制追加3物質の測定はもとより、さらに、微量成分検出のための溶媒追出装置として応用できる。

■参考文献

- 1) The Hitachi Scientific Instrument News **16** (No3) 31 (1973)
- 2) 平田, 永井, 高橋: ibid **17** (No1) 31 (1974)
- 3) 石黒, 長谷川, 永井, 平田: 日立評論 **56** (No11) 71 (1974)



Topics

融通性に富んだ組合せができ、より幅広いニーズにお応えする

633A/635A形 日立高速液体クロマト グラフ

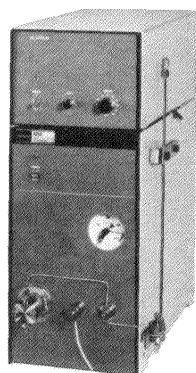


図1 633A 日立高速液体クロマトグラフ



図2 635A 日立高速液体クロマトグラフ

633形、および635形日立液体クロマトグラフは発売以来、優れた性能と高い安定性で広い分野にたいへんご好評をいただいておりますが、このたびさらに機能アップと外観変更を行い、よ

り幅広いニーズに的確にお応えできるよう、633A、635Aとして発売いたしました。

また新しく液体クロマトグラフ専用検出器として3機種（UVモニタ、けい光モニタ、多波長UVモニタ）を開発しました。

これらの装置は研究関係から生産現場の品質管理まで多様化した目的に広く応用できるように付属装置及びデータ処理装置との組合せなどが完備されています。



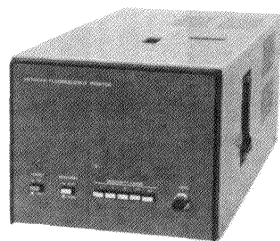
UVモニタ

■特 長

1. 高感度分析ができます。
2. 安定したベースラインが得られます。

■仕 様

方 式	ダブルビーム方式
波 長	254nm
光 源	低圧水銀ランプ
フローセル	10mm（光路長）
レ ン ジ	0.0025～NL（ノンリニア） 10段切換
ノ イ ズ	±0.000025Abs （セル内空気）
ドリフト	0.00025Abs/0.5 HR （セル内空気、室温一定）



けい光モニタ

■特 長

1. 散乱が少なく、高感度で検出できる液クロ専用モニタです。
2. フィルタの差し換えで最適の分析条件が設定できます。
3. 安定したベースラインが得られます。
4. プッシュボタンの採用により、ワンタッチで操作できます。

■仕 様

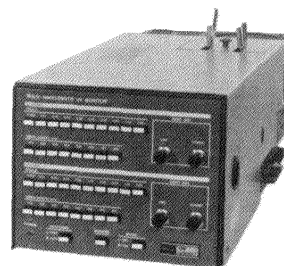
方式：フィルタ方式、Ex360nm、

Em440nm（標準装備）

レンジ：×1、×3、×10、×30、×100

最小検出量：0.1ppb 硫酸キニーネ

レスポンス：SLOW、FAST



多波長UVモニタ

■特 長

1. フローセルは一つなので、2つの波長でピークの拡がりに差がありません。
2. 2チャンネルともに波長及び吸光度スケールをプッシュボタンの採用によりワンタッチ操作ができます。
3. 2チャンネルの吸光度差測定ができます。

■仕 様

方式：ダブルビーム方式

波長：210、220、230、240、250、260、270、280nm

波長純度：10nm

レンジ：0.005～2.56（ノンリニア） 10段切換

ゼロシフト量：-0.3～+1.3Abs

レスポンス：SLOW FAST

ノイズ：0.0001Abs（セル内空気）

フローセル：10mm（光路長）

＜編集後記＞

■本号は、社内執筆による5編の解説を中心に編集しました。

■日立が新たに開発した、R-900形FTNM R装置は、高安定、高磁場の大型永久磁石に加えて、INTおよびEXT磁場ロックオンシステムを標準装備し、きわめて高い安定性、操作性を得ており、従来測定が困難であった核種の測定、応用分野の拡大が期待されます。

■FD法によるMSは、不安定物質の測定にきわめて有効な測定法であり、今後の装置の改良と相まって大きな可能性を発揮するものと思います。

本NEWSに関するお問い合わせは、下記へご連絡ください。

日製産業株式会社 精機部

〒105 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
電話 ダイアルイン 東京 (03) 504-7211

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SUMMER 1978 Vol.21 No.2

発行 昭和53年7月1日

（年4回 発行）

発行人 湯川 清

編集人 菱田真三郎 岩井孝之

発行者 株式会社 日立製作所 計測器事業部

〒105 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号第17森ビル

電話 ダイアルイン 東京 (03) 504-7866

印刷所 日立印刷株式会社