

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SPRING 1978
VOL. 21 NO. 1

目次

ごあいさつ……………木村博……………1

報 文

生きている化石——オオベソオウ
ムガイの走査電子顕微鏡による
観察……………福田芳生……………2

解 説

S-700形日立電界放射形走査電子
顕微鏡……………
大蔵昭光 齊藤 稔 齊藤尚武
古屋寿宏 神田公生 永谷 隆……………8

M-60形日立GC質量分析計につい
て……………
泉 栄一 高橋貞夫 志村栄政
加藤義昭 小西忠雄 田島英司……………11

マイクロコンピュータ制御による
260-50形日立赤外分光光度計……………
井上 克
石川 信 松平俊次 山本秀雄……………15

772形日立イオンメータ/702形日
立電解質分析装置
……………進藤勲夫 松岡義雄
菅原研之 塚田清司 官城宏行……………18

トピックス

R-600形日立高分解能核磁気共鳴
装置……………20

ごあいさつ

木村 博一*



日頃、日立の理化学機器をご愛顧賜り、誠に有難く厚くお礼申し上げます。

新年度に当たり、今後の理化学機器の進むべき方向について考えを申し述べ、皆様方のご指導、ご批判を賜りたいと存じます。

日立理化学機器の主要生産工場である那珂工場の工場案内には、その冒頭に、「高度の計測技術をもって科学の発展と社会の福祉に貢献する工場」と記してありますが、これが私どもの念願とするところであります。この目的のために、国内外の大学・各種研究機関をはじめ多くのユーザーの皆様方のご指導により、市場ニーズに応える新製品の開発に努めておりますが、今後の方向として次のように考えております。

(1)高性能化

飽くなき分析極限の追求、精度の絶えざる向上は、研究者、技術者の夢であります。最近170形日立原子吸光度計ではゼーマン効果を用いてppbオーダーの測定が可能となり、S-700形日立走査電子顕微鏡では電界放射電子銃の採用により分解能を20ないし30Åまで向上させるなど、積極的に現有技術の活用と最新技術の採用を図り性能の向上に努力しております。

(2)複合化

多様化・高度化するニーズに対し、装置の複合化が一つの解決となります。GC/MSやLC/MSの複合化は有機物の同定に大きい偉力を与えます。またH-500形/H-700形日立電子顕微鏡における試料の観察とその極微少部分の同時分析は今後ますます重要となります。

(3)システム化・省力化

706形/716形日立臨床用自動分析装置あるいは775形日立炎光光度計におけるサンプリングから測定、さらに読出し、記録の一貫したシステム、また002形日立ラボシステム、臨床検査用のHILASシステムなど、ミニコン、マイクロコンを縦横に駆使したシステムは今後一層発展し、省力化、迅速化の面でお役に立つと思われます。

(4)操作性・信頼性の向上

260形日立赤外分光光度計、835形日立高速アミノ酸分析計などでは、従来人手で行っていた操作手順をコンピュータが代って行います。これにより誤操作をなくし、信頼性の向上にも寄与するものとなります。

*日立製作所 理事 計測器事業部長、工博

EX-289



(5)省エネルギー化・高効率化

保守に当たっての電気、水、ガスなどの節減は、今後わが国の重要な施策の一つとなって参ります。使用エネルギーの高効率の設計、例えば核磁気共鳴装置において電磁石に比べ永久磁石の採用はその意味からも大切でありましょう。

(6)基礎技術の育成

上記のような発展を支えるためには、基盤となる技術の絶えざる育成強化が必要です。光学用回折格子の製作において、平面から凹面へ、さらに無収差凹面へと技術的に展開してきたのはその一例と云えます。

(7)分析法の革新

臨床用自動分析における15分反応、アミノ酸分析における1カラム40分間分析は装置に飛躍的な進歩をもたらしております。高温炉原子吸光における血中の鉛、カドミニウムの分析、吸光光度法において高次微分による薬剤中の成分の迅速分析、イオンマイクロアナライザにおける深さ方向の分析など分析法の革新は、装置を一層重要なものとし

ております。

一方、ユーザーの多様化するご要望、短納期への対応、コストパフォーマンスの向上に対して、工場としても企業体質の一段の強化に努力しております。すなわち、(1)多様化への対応としてはCAD (Computer aided Design) やシリーズ化設計の採用(2)信頼性の向上としては部品の標準化・共通化や厳密なQC (Quality Control) (3)価格の低減では数値制御工作機械や調整検査の自動化による生産工数の低減(4)約束納期の履行としては多種少量生産工程の機械化による管理(5)営業部門との連携のより一層の強化などの施策によりご要望に対処してまいりたく存じます。

さらに、ビフォア及びアフターサービスの体制につきましては、セールスラポの一層の充実を行うなど向上を図る所存であります。

今後とも、日立理化学機器の発展のため、何とぞ格段のご指導ご援助を賜りますようお願い申し上げます。

報 文

U.D.C. 594.52.086.3:621.385.833.28

生きている化石—オオベソオウムガイの 走査電子顕微鏡による観察

はじめに

“生きている化石”とは、かつて地質時代のある時期に栄え、そのまま体の構造、生活様式をほとんど変えることなく現代に至っている生物を指している。

その代表的なものとしてシーラカンス、オウムガイ、オキナエビス、腕足貝などを挙げることができる。中でも、イカ・タコのような頭足類に属するオウムガイ類は、約5億年の昔(カンブリア紀)に初めて地上に出現して以来、現在に至るまで生き続けており、種としての寿命の長さからいえば、正にトップクラスのものである。

動物学や古生物学を学ぶ者であれば、誰しもこの生きたオウムガイを自身の手に取って観察し、その微細構造を知りたいという願望は、実に切なるものがある。

ところが幸運にも、在ニューカレドニアの名誉総領事である筒井譲二氏の特別の計らいで、1976年7月22日に日本のよみうりランド海水水族館に、生きたままの6個のオオベソオウムガイ(*Nautilus macromphalus* SOWERBY)が寄贈された。このオオベソオウムガイというのは、美しい橙黄色の火焰状の斑紋を有する、大形の平巻き状の殻中央に深い窪みを有しているためにこの名があるのだが、この種は特にニューカレドニア近海の水深300~400mの海底に生息し¹⁾、現在、世界で6種類ほど知られているオウムガイの中では、極めて稀な種類に属する。

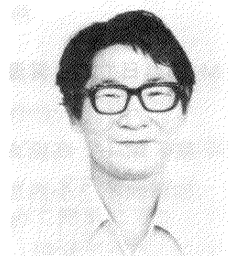
それらのオウムガイは、よみうりランド海水水族館において特に編成された飼育陣の努力によって、閉鎖式循環水槽の中で9ヵ月にも及ぶ公認の飼育世界記録を樹立した。その間に交接・産卵、摂餌の様子が審さに観察・写真撮影され、未知のオウムガイの習性が次第に明らかになってきた。^{2), 3), 4), 5)}

この貴重な“生きている化石”オオベソオウムガイの姿を走査電子顕微鏡によって立体像として捉えることは、学術的にも極めて意義のあることと思う。以下にその観察結果をご紹介します。

1. 材料及び方法

観察に供したオオベソオウムガイは雌の成体であり、試料はブアン氏液に固定されていたもので、眼の前方にある眼前触手(Pre-ocular-tentacles)と殻の下側に長く下垂する1対の触手(これらの触手は特別な感覚能を有しているため、特に触びん(Sensory tentacles)と呼ばれている)、触手鞘(Tentacle sheath)及び歯舌(Radula)の一部を鋭利な鋏により切除し、アルコール系列により順次脱水した。その後、アセトン及びアミールアルコール等量液に投じ更に脱水し、臨界点乾燥装置(日立製HCP-I形)により、原形を保ったまま乾燥させ、カーボンと金の二重蒸着を行った。

福田 芳生*



* 千葉県衛生研究所 病理研究室 技師

また、大形の下顎先端部に認められる白色の石炭沈着部、殻体の一部及び卵裏の外被は、フロンガス噴霧により、表面の付着物を除き、室温で乾燥の後、上述の蒸着操作を行い、走査電子顕微鏡（日立・明石製MSM-II形）により観察と写真撮影を行った。

2. 観察及び論議

2.1 触びんについて

オオベソオウムガイの触手は合計90本前後あり、特殊な感覚能を有している、眼の前方及び後方にある1対の短小な触手⁶⁾(図1のA)と、太い長大な1対の指状触手(図1のB, 図2)であり、それぞれ黄褐色の鞘に収納することができる。

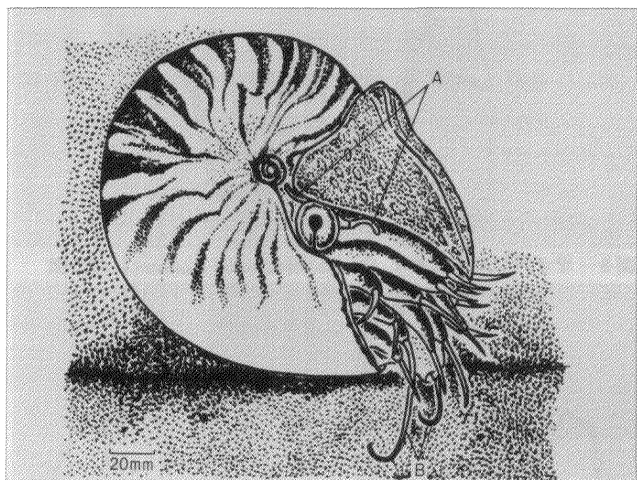


図1 索餌中のオオベソオウムガイ(*Nautilus macromphalus* SOWERBY) Aはレンズ・角膜をもたない大形の原始的な視覚器の前後にある1対の短小な触びん(Sensory tentacles)と呼ばれる機械的受容器(Mechanoreceptor)を備えた特殊な触手。Bは底質に向って下垂する長大な1対の指状触手。この内側には味蕾様の化学的受容器(Chemoreceptor)が位置し、食物の探索に用いられていると思われる。

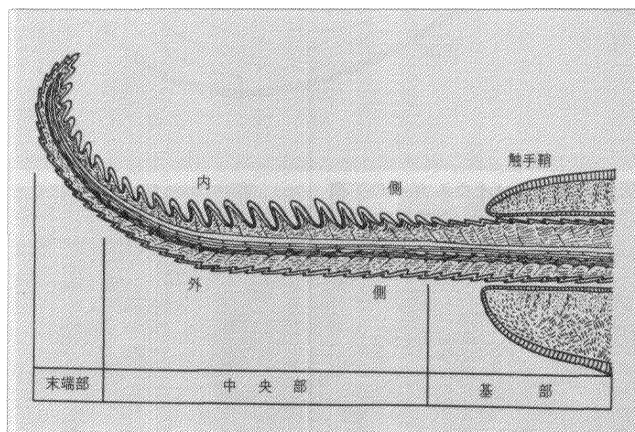


図2 図1のBの長大な指状触手の縦断面模式図

内側に多数の鋸歯状の襞(突起列)が存在する。この襞を包む内方の上皮から粘着性に富んだ糖蛋白が分泌され、食物片を保持するのに用いられる。その間に味蕾様の化学的受容器が位置する。鋸歯状の襞の下側には、筋層、大小の脈管、神経線維束が順に並ぶ。触手外側は丈夫の底い瓦状の突起列によって覆われる。

まず、眼の前後に位置する1対の短小な触手はそれ自体細く、他の触手の断面最大径が4mm前後あるのに対して2mm程度であり、断面も円形に近い。その内側には、肉眼でも

明確に識別し得るほどに間隔の離れた舌状の突起列が、長軸に対し直角方向に並列し、他の触手とは異なったものとなっている。

図3は、その末端近くの走査形電子顕微鏡像であるが、末端は丸味を帯び、その内側に間隔の離れた三角形舌状突起が並列している。その一部拡大を図4、5に示す。こ

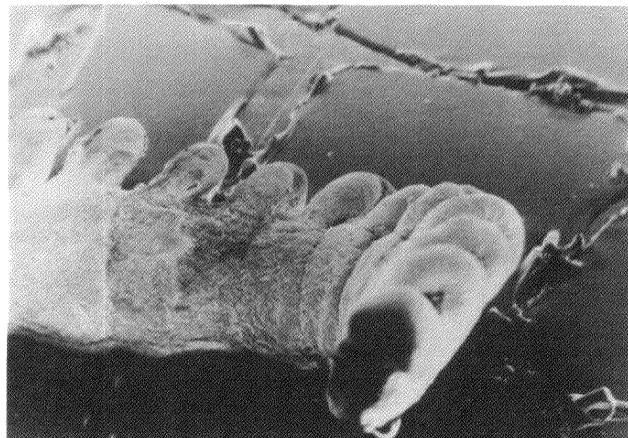


図3 視覚器の前後にある1対の短小な触手(図1のA)(触びん, Sensory tentacles)の、特に前方のもの。(×20)図は先端部を示す。

れらの突起の上方に線毛束の突出構造(いわゆる巨大線毛, Macrocilium に相当)を具備した機械的受容器 (Machanoreceptor)が存在し⁷⁾(図6)、レンズ・角膜をもたず直接外界に露出した視覚器を外敵から保護するための眼瞼のような機能を有していると考えられる。^{8),9)}



図4 同触手の三角形舌状突起列の一部拡大(×75)

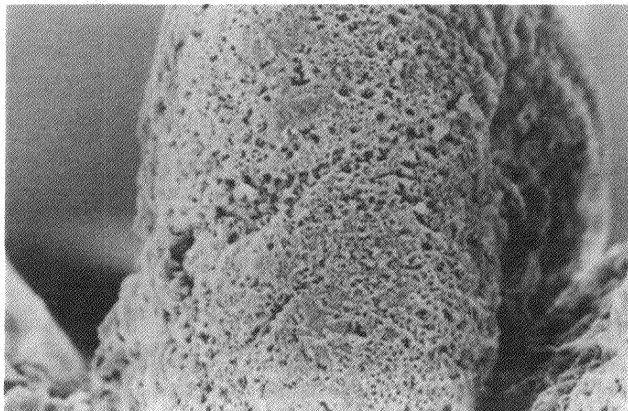


図5 三角形舌状突起の1つ(×150)

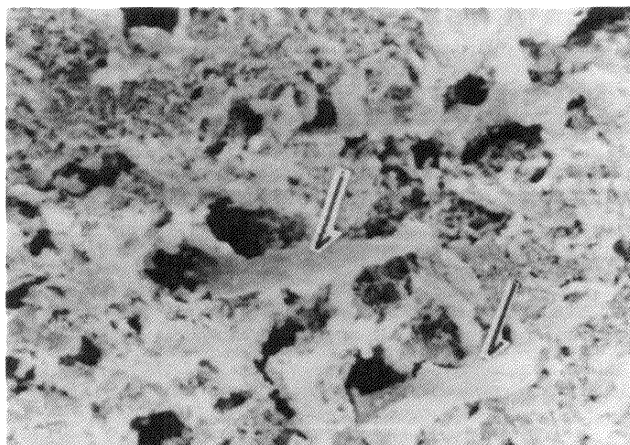


図6 同突起先端部に散在する機械的受容器の一部を構成する線毛束の突出構造 (矢印) ($\times 5,250$)

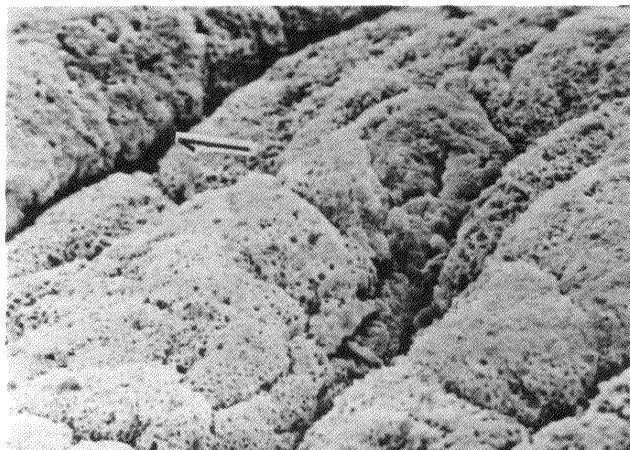


図7 底質に向かって下垂する1対の長大な触手(図1のB)の内側表面 ($\times 300$)
左方に鋸歯状の壁を形成する深い溝が認められる (矢印)

一方、長大な触手内側には、間隔の詰まった丈の高い横襞が存在し(図2, 7), その表面に味蕾様の化学的受容器 (Chemoreceptor) が認められるが、これは、底質表面に存在する有機物 (腐肉を含む) を探索するのに都合の良い構造と考えられる。^{10), 11)} 触手鞘の外被はゴワゴワした感じのものであるが、内側は粘液開口部をリング状に取囲む微絨毛列により構成され、非常に軟かい感じがする(図8)。

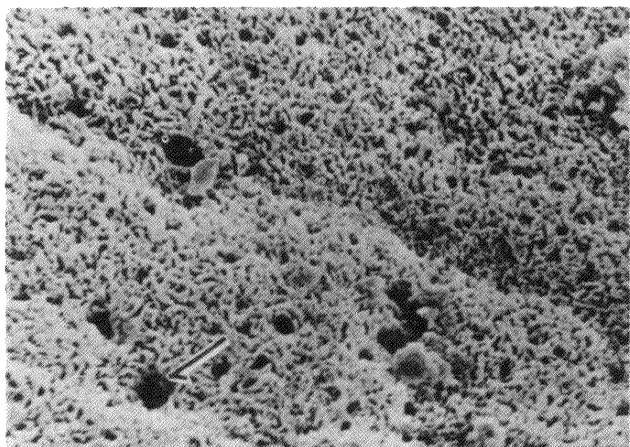


図8 触手鞘 (Tentacle Sheath) 内側の粘液腺開口部 (矢印) とその周囲の同心円状の微絨毛列 ($\times 750$)

2.2 下顎の石灰沈着部及び殻について

オウムガイ類は、タコ・イカと同様、黒色大形の1対の顎板をもち、常に下顎が上顎を抱込むように位置している。上・下顎先端の内外側は、白い石灰質の沈着物 (おそらくアラゴナイト, Aragonite とと思われる) で被われ、最も厚い所で1mm前後ある(図9, 10)。

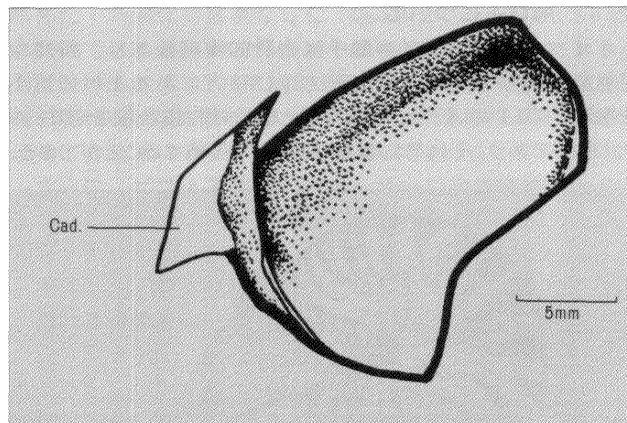


図9 オオベソオウムガイ (*N. macromphalus* SOWERBY) の上顎

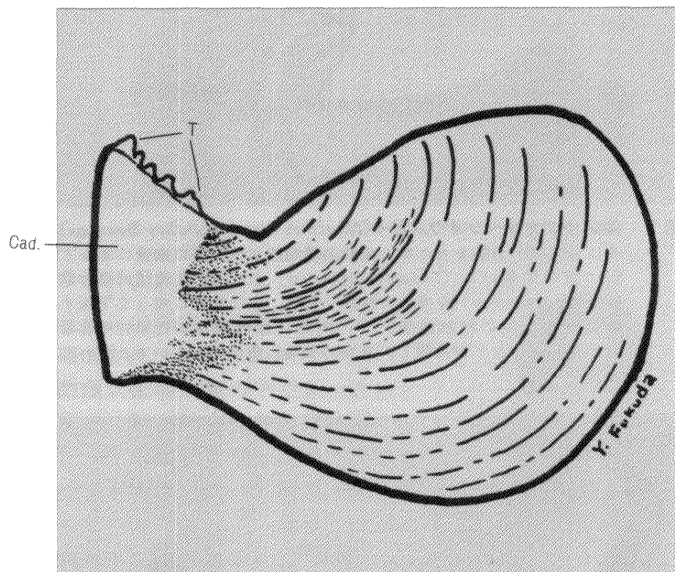


図10 オオベソオウムガイの下顎 Cad: 顎先端の白色を呈した石灰沈着物 T: 鋭い鋸歯状の歯列

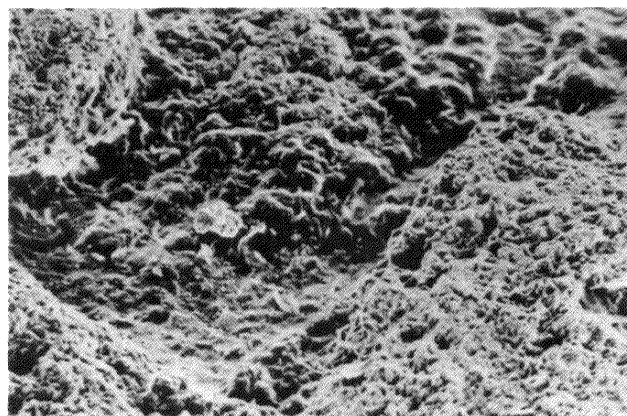


図11 (a) 下顎先端の白色を呈した石灰沈着部 (Cad) 表面 ($\times 300$)

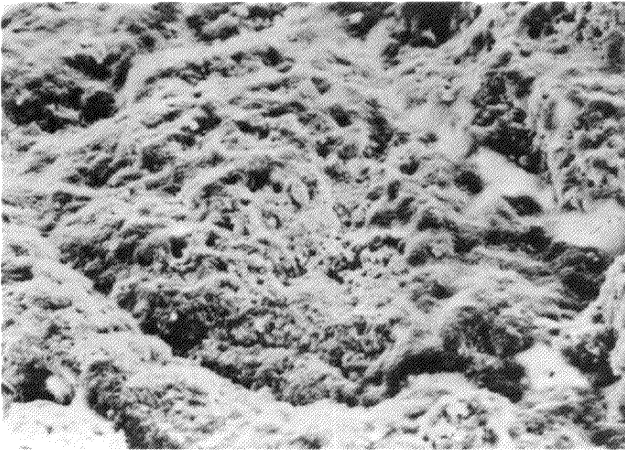


図11(b) 下顎先端の白色を呈した石灰沈着部(Cad)表面 (1,500)

特に下顎では、内側先端部上側に鋭い鋸歯列が認められる。図11は、石灰沈着部の表面構造であるが、多数の窪みを伴った粗造なものである。

これらの窪みは、口唇部にある石灰分泌細胞の表面構造がプリントされたものと推定される。石灰沈着物の断面では、層状構造が存在し、それらが周期的に分泌形成されたものであることを示している(図12)。

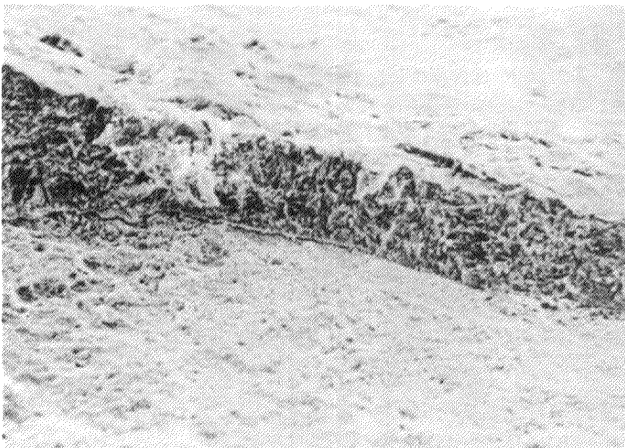


図12(a) 下顎先端の石灰沈着部の断面に認められる層状構造(×300)

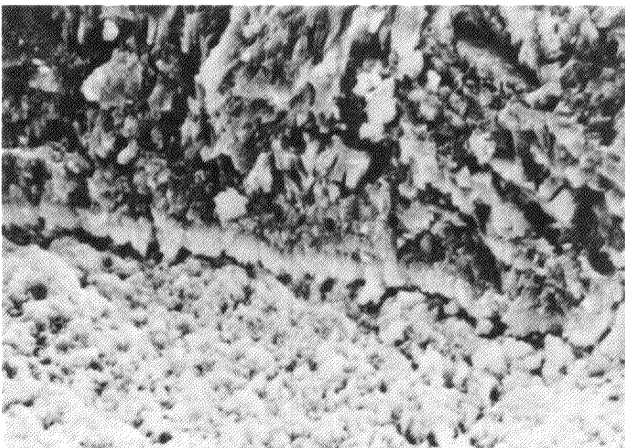


図12(b) 同上の石灰沈着部の層状構造 (×2,200)

一方、オウムガイの軟体部を収容する厚質の殻では、表面にモザイク様の紋様を伴った殻皮(Periostracum)が認められ(図13, 14), 先の顎の部分で述べた石灰の沈着部とは異なったものとなっている。オウムガイは、一名パーリーノーチラス(Pearly Nautilus)と呼ばれるように、美しい真珠光沢をもっているが、それは殻の大部分が図15のような真珠層によって形成されることに由来している。

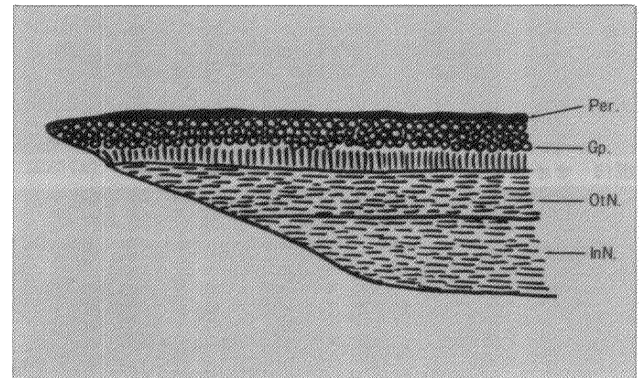


図13 オオベソオウムガイの殻体の断面模式図

Per：殻皮, Gp：球状稜柱層, OtN：外側真珠層, InN：内側真珠層

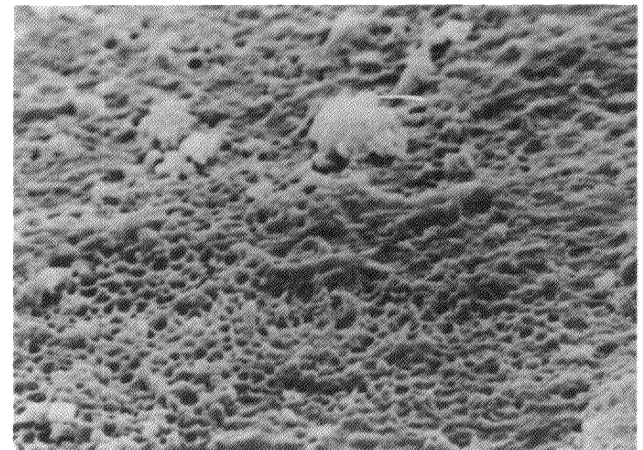


図14 殻体最外層を覆う殻皮(Per)表面 (×3,800)

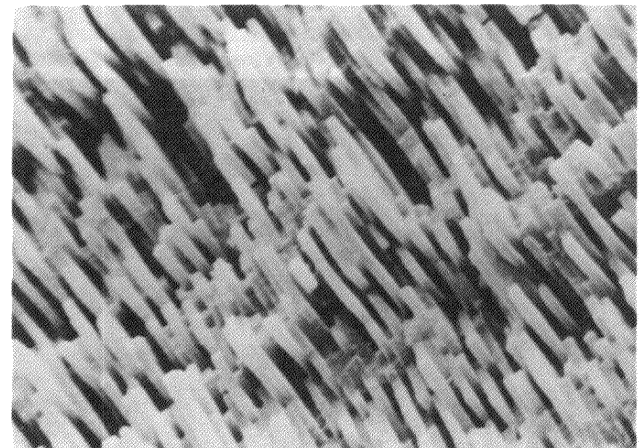


図15 外側真珠層(OtN)の一部 (×3,800)

2.3 歯舌について

現生のイカ・タコの歯舌は極めて小形であるが、オウムガイの歯舌は幅4mm前後ある大形のもので、肉眼によってもオウムガイの開口時にははっきりと認めることができる(図16, 17)

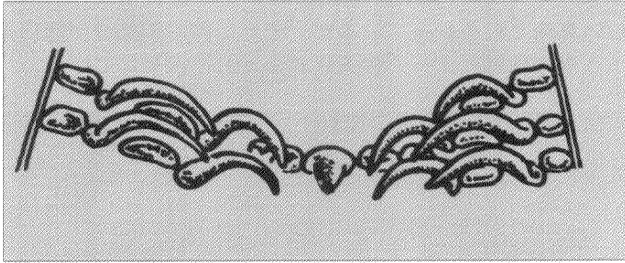


図16 オオベンオウムガイの歯舌(Radula)の模式図

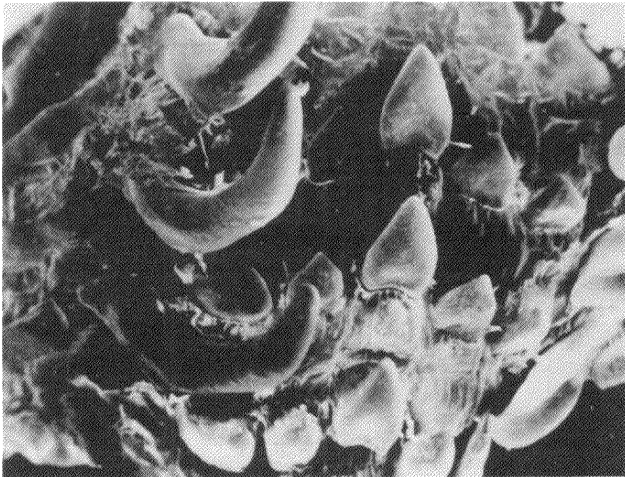


図17 歯舌露出部のほぼ全形を示す。(×20)

中央に5本の小形さじ状の小棘が並び、その両側に2本ずつの鋭い大形鉤状突起が位置している。

歯舌そのものはキチン質の突起から成り、中央に5列の小形のさじ状の小棘が並び(図18, 19)、その両側に2列の大形鉤状の鋭い突起が位置している(図20, 21)。骨付きの魚肉を与えた場合、両側の鋭い突起列が骨から肉片を削り取り、それを歯舌中央部に移し、先のさじ状の突起を用いて、食道側へ運ぶものと思われる。これら歯舌の形式は、同じ頭足類でも、タコのそれにより近いことを示している(図22)。この事実は、オウムガイ類の食性を考える上に重要な示唆を与えている。^{12), 13), 14)}

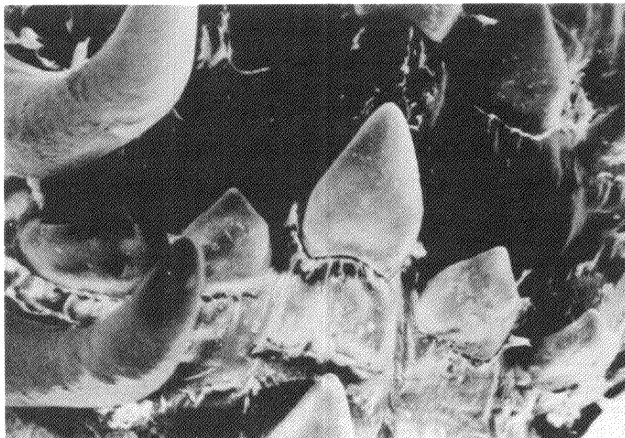


図18 歯舌露出部の一部拡大(×40)

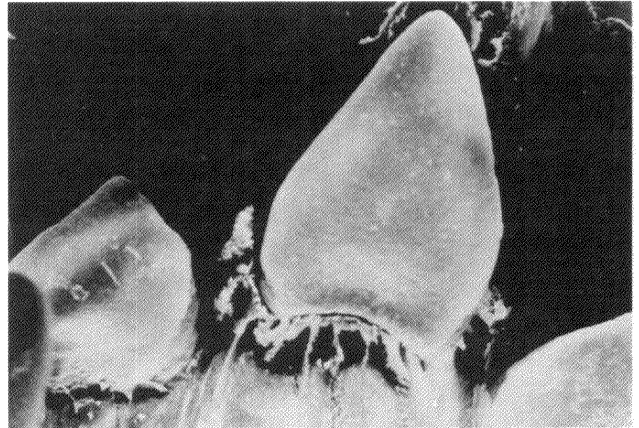


図19 歯舌露出部の小形さじ状の突起表面(×75)

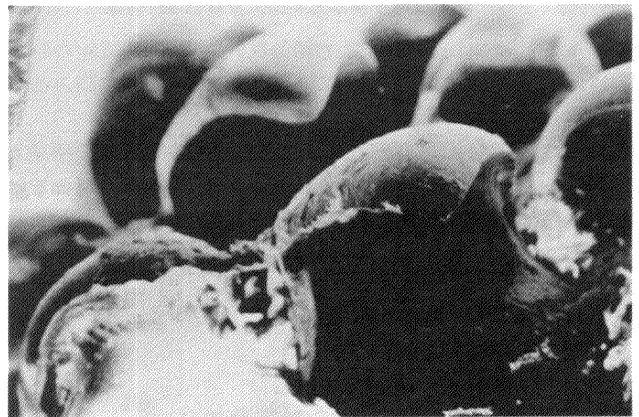


図20 歯舌露出部の小形さじ状の突起前面(×75)

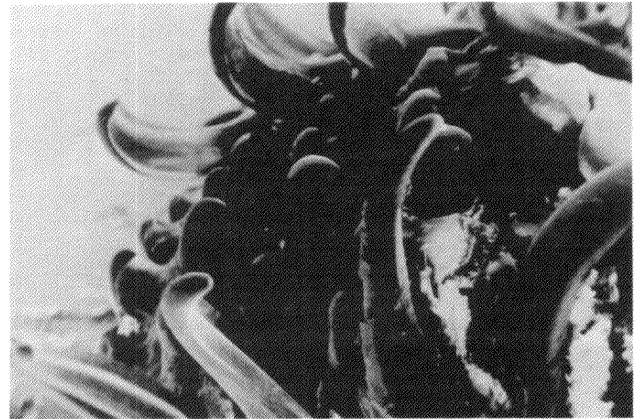


図21 歯舌側面(×20)



図22 鋭い大形鉤状突起の全形(×75)

2.4 卵囊について

よみうりランド海水水族館において、9ヵ月に及ぶオウムガイの飼育に成功したこと自体、既に世界的な成果であるのに、更にその産卵行動が詳細に観察されたことは、正に驚異的と呼ぶにふさわしい。^{2), 5), 15)}

産み出された卵の大きさは長径20mm前後、短径10mm前後の拇指頭大のものである(図23)。卵囊表面は淡褐色、半透明の硬い膠質の外被に覆われ、その内側は淡黄色の薄膜により裏打ちされる二重膜構造になっている。これらの卵囊の内部に卵黄を主とした本体が収納されている。卵囊の底部は偏平で、粘着物質により地物に付着する。背面では正中線に沿って溝が存在し、孵化時そこからオウムガイの幼体が脱囊していくことを示唆している。

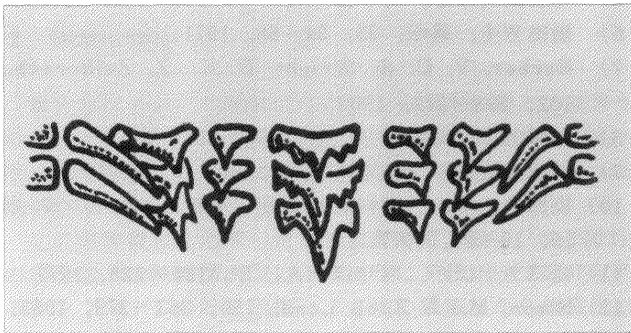


図23 マダコ (*Octopus vulgaris*) の歯舌の模式図

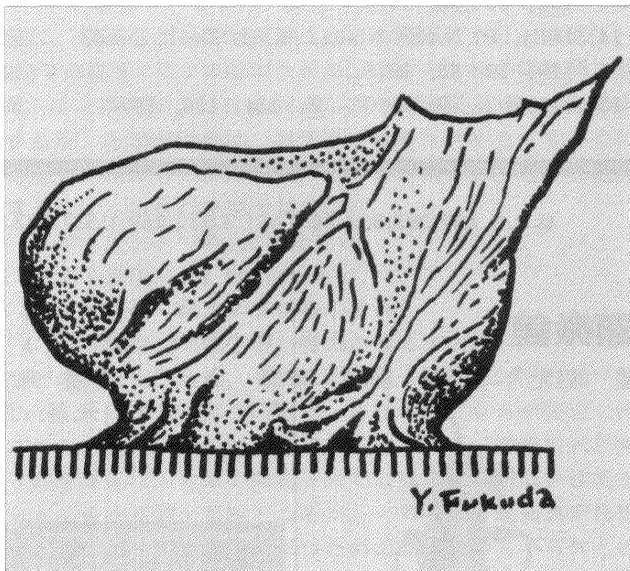


図24 オオベソオウムガイの卵囊全形模式図

このように、オウムガイの卵囊最外層表面は多数の線条を伴った薄板から成っている(図25)が、内側表面は平滑であり(図26)、外側と内側とは構造上違いのあることを示している。また、横断面では、多数の腔所が存在し、全体に多孔質であり(図26, b), それらの腔所は卵囊内の胎児のガス交換に関与していると思われる。他の頭足類との比較では、メンダコ (*Opisthoteuthis depressa Ijima et S. IKEDA*) のものに近いことが示唆されている。

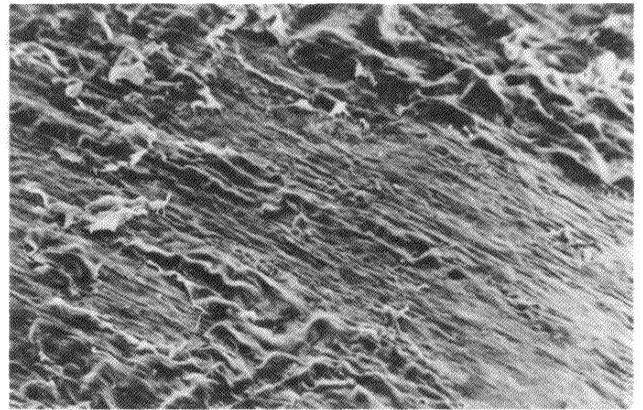


図25(a) 卵囊(Egg sac)外被外側表面 (×75)

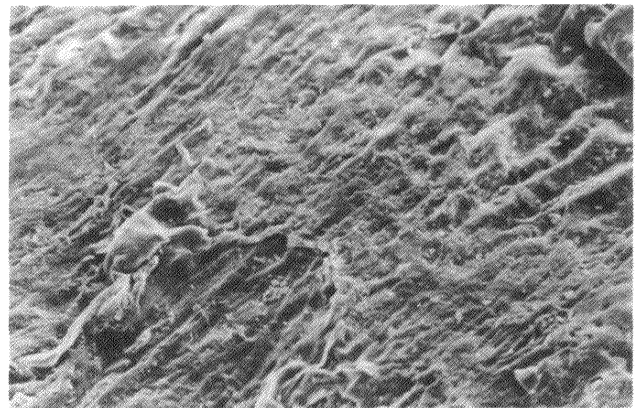


図25(b) 卵囊(Egg sac)外被外側表面 (×150)



図25(c) 卵囊(Egg sac)外被外側表面 (×750)

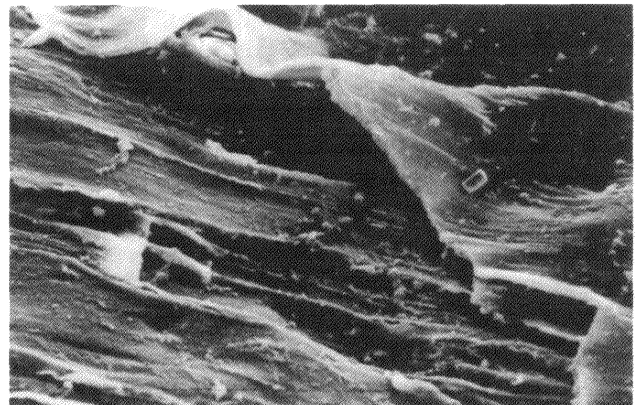


図25(d) 卵囊(Egg sac)外被外側表面 (×1,500)

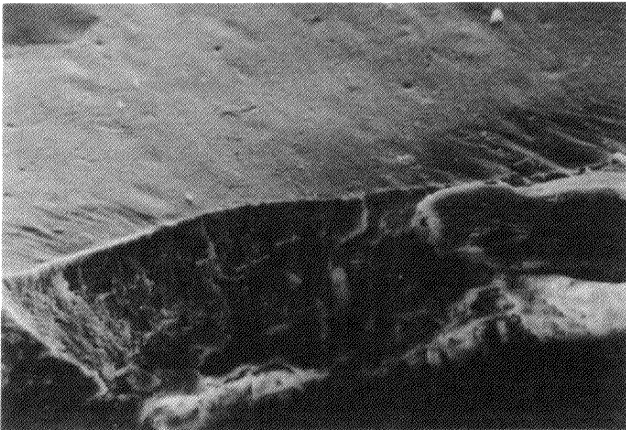


図26(a) 卵囊外被断面、写真上側が内側(×300)

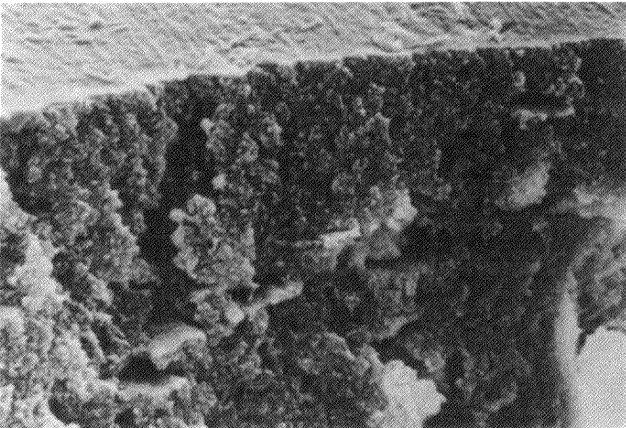


図26(b) 卵囊外被断面(×750)

3. 今後の課題

筆者は、この貴重な“生きている化石”オオベソオウムガイの各器官を、走査形電子顕微鏡により観察・撮影し、世界初のモノグラフを作製することを計画している。

研究を進めるに当たり、多くの貴重な助言や励ましのお言葉を賜った“生きている化石—おうむがい—総合研究専門家協議会”の先輩諸兄に厚くお礼申しあげる。

参考文献

- 1) Hamada, T. & Mikami, S.: Sci. Pap. Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 27, 31~39, 1977.
- 2) 三上進ほか, 動水誌, 18, 60~66, 1976.
- 3) Mikami, S. & Okutani, T.: Japan. Jour. Malac., 36, 29~41, 1977.
- 4) 蟹江康光ほか, 地質雑, 83, 247~249, 1977.
- 5) 奥谷喬司ほか, ちりぼたん, 9, 121~124, 1977.
- 6) 福田芳生, 遺伝, 25, 54~58, 1971.
- 7) Barber, V. C. & Wright, D. E.: Z. Zellforsch., 102, 293~312, 1969.
- 8) 福田芳生, 海洋科学, 9, 350~357, 1977.
- 9) 福田芳生ほか, 化石研誌, 13, 7~15, 1977.
- 10) 福田芳生ほか, 理科教育研究(千葉県教育センター), 16, 19~21, 1977.
- 11) 福田芳生ほか, ちりぼたん, 9, 125~129, 1977.
- 12) Nixon, M.: J. Zool. Lond., 159, 363~379, 1969.
- 13) Altman, J. S. & Nixon, M.: J. Zool. Lond., 161, 25~38, 1970.
- 14) Dilly, P. N. & Nixon, M.: J. Zool. Lond., 179, 19~83, 1976.
- 15) 浜田隆士, 海洋科学, 9, 134~136, 1977.

解 説

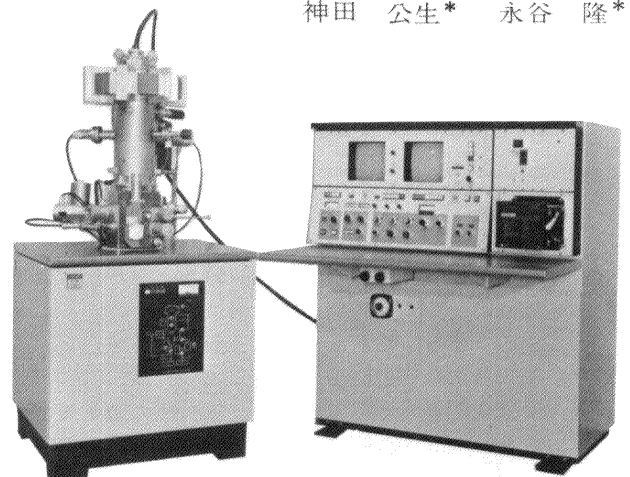
U.D.C. 621.385.833.28::[621.3.032.269.1:537.533.2]

S-700形 日立電界放射形走査電子顕微鏡

大蔵 昭光* 齊藤 稔* 齊藤 尚武* 古屋 寿宏*
神田 公生* 永谷 隆*

1. はじめに

走査電子顕微鏡(以下「走査電顕」という)は、近年、試料の表面形態を観察したり、X線分析したりするうえで、医学、生物学に限らず、種々の研究分野及び工業的分野において、極めて重要な役割を果たすようになり、それにつれて、汎用機器としての操作性や、より高い性能が一層強く求められるようになってきている。S-700形日立電界放射形走査電子顕微鏡(以下「S-700形」という)は、現存する走査電顕としては世界最高の二次電子像分解能(30Å保証)を実現し、超高真空装置としての幾多の技術的困難があったにもかかわらず、操作性が容易で、世界最高の性能を誇る走査電顕として開発された装置である。



S-700形 日立電界放射形走査電子顕微鏡

*日立製作所 那珂工場 電子装置設計部

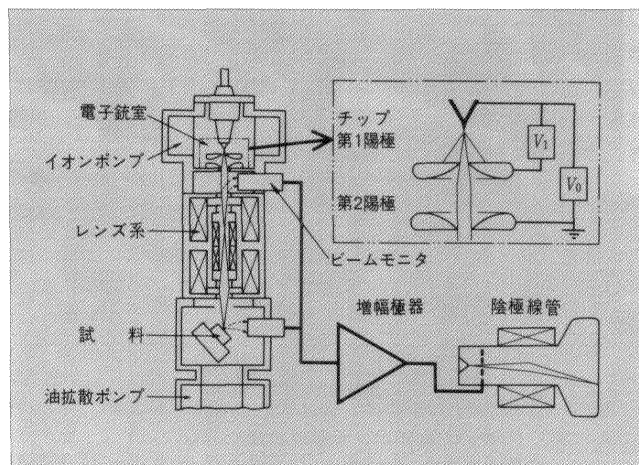


図1 S-700形の構成

2. 原理と構成

電界放射とは、金属表面に約 $1\text{V}/\text{\AA}$ 程度の強さの電界をかけたとき、トンネル効果によって生ずる電子放射であり、冷陰極放電とも呼ばれ、熱電子放射とは本質的に異なった現象である。

この電界放射を応用した電界放射形電子銃は、「S-700形」の場合図1の概略構成図に示すようにFEチップと呼ばれるタングステンの針状陰極と、2枚の陽極とから構成されている。第1陽極はチップからの電子を引出すための陽極であり通常 $3\sim 5\text{ kV}$ の高圧(V_1)が印加される。第2陽極は、電子をさらに加速するための陽極であり、通常 $1\sim 25\text{ kV}$ の高圧(V_0)が印加される。これら2枚の陽極間で静電レンズ作用が生じ、全体として1個の電子レンズを形成するが、上記の陽極は、収差をできるだけ小さくするため、特殊な形状のものが用いられる。このような、電界放射形電子銃は、従来の熱電子銃に比べ、

- (1)輝度において約1,000倍高い。
- (2)電子源径が約1,000倍小さい。
- (3)エネルギー幅が約5倍小さい。
- (4)冷陰極なので電子源の寿命がはるかに長い。

などの特長を有する。その反面、電子銃室を $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ Torr}$ という超高真空中に維持しなければビームが安定に得られないという困難性もある。したがって、電界放射形電子銃を使えば、従来の熱電子銃では得られない高い性能を有する走査電顕が可能となるが、一方では、超高真空技術など電子ビームを安定に保つための高い技術も不可欠とされる。S-700形は、当社中央研究所の協力ののもとに、上記のような高い技術の積重ねにより開発された超高分解能走査電顕である。

S-700形は大きく分けると次のようになる。

(1)電子銃室

電界放射用陰極(FEチップ)、バトラ形静電レンズ、イオンポンプ($66\ell/\text{s}$)などから成り、内部は $5\times 10^{-10}\text{ Torr}$ 以下の超高真空中に保たれている。また、FEチップは2個内蔵され、1個目のチップが破損した場合でも真空を破ることなくスペア交換できるので電子銃室は長期間、全く手を触れることなく使用できる。

(2)レンズ鏡体(中間室)

コンデンサレンズ、対物レンズ、偏向コイルなどを収容し、電子銃からのビームを細く絞って走査する。また、チップノイズといわれる電界放射特有のビーム変動を検出するためのビームモニタ装置も組込まれている。中間室には $20\ell/\text{s}$ のイオンポンプが取付けられ、電子銃室と試料室間の真空度の差を差動排気方式により維持している。

(3)試料室

試料ステージ、二次電子検出器、試料交換装置などが装着され、油拡散ポンプにより、 $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下の高真空中に保たれている。その他、エネルギー分散形X線分析装置(E.D.X)など、従来の熱電子銃形走査電顕S-500シリーズ¹⁾と共通の各種付属装置が装備できる。

(4)排気システム

電子銃室、中間室はイオンポンプによるドライバキューム系、試料室は油拡散ポンプによるウェットバキューム系を採用し、自動排気システムにより誤操作の防止、保守、操作性を極めて容易にしている。

(5)ディスプレイシステム

一部を除き、S-500シリーズと共通化されている。すなわち、モードの切換は、プッシュボタンでワンタッチでできる。また、異なった像の同時観察ができる2個の大形ブラウン管($150\times 135\text{ mm}$)やフルフレームラビッドスキャンなど、使い易く、見易いディスプレイになっている。このディスプレイユニットには、低高倍率像同時表示ユニット、自動画像調整ユニット、自動データ表示ユニット、高分解能写真撮影ユニットなどの各種付属装置が取付けられるようになっており、顧客のニーズに応じた豊富なオプションが装備できる。

また、電界放射形に特有な装置として、前記高圧電源関係では、電界放射電子流が一定値を超えるとリミッタが動作してチップを保護するエミッションリミッタと、ビームの安定時間に対応させて、任意の設定時間になると自動的に電界放射を停止させるタイマ機構及び電子銃室の真空度がある所定値より低下した場合、自動的に高圧回路がOFFになる保護回路が設けられており、チップ破損に対する二重三重の安全回路が装備されている。さらに、安定な電界放射を行わせるのに必要なチップ表面の清浄化(フラッシング)も常に最適条件で行えるように制御する回路が組込まれている。なお、(2)項に記したビームモニタ装置では、電界放射電子流の変動を自動的に調整し、画面上にノイズが現れないようにするノイズカット方式が採用されている。図2に、本ディスプレイユニットの外観(オプションも含む)を示す。

3. 応用例と性能仕様

電界放射形走査電顕は、前述した電界放射電子銃の特長をうまく生かすことにより、(1)非常に明るい画像が得られる、(2)熱電子銃では及ばない超高分解能二次電子像が得られる、(3)焦点深度の深い表面形態の像が容易に得られる(立体感が深い)、(4)数 $100\text{ \AA}$ 以下の超微少領域でのX線分析(E.D.X)が可能である、(5)写真の拡大が容易である、(6)熱電子銃のようにフィラメントを頻繁に代える必要はなく、したがって、軸ずれなどによる性能の低下や、ビーム通路

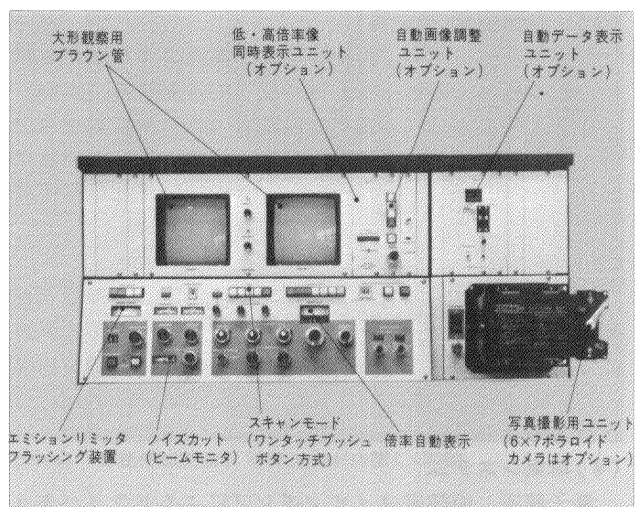


図2 S-700形のディスプレイ部

のクリーニングをあまり気にする必要はない、などの利点
が得られる。

二次電子像分解能に関しては、従来のヘアーピン形フィラ
メントの熱電子銃形とS-700形のような電界放射形とを比
較すれば、実効上ほぼ図3に示すようなグラフになる。

図4は、実際に両者の分解能を、金蒸着した磁気テープ試
料で比較したもので、その差は歴然たるものがある。

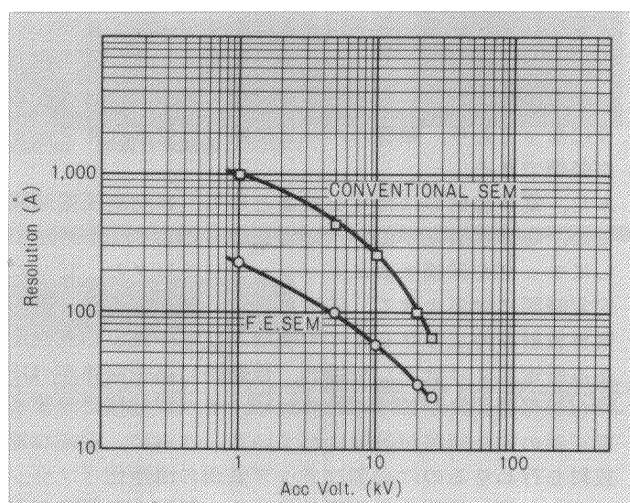


図3 分解能特性比較(加速電圧依存性)

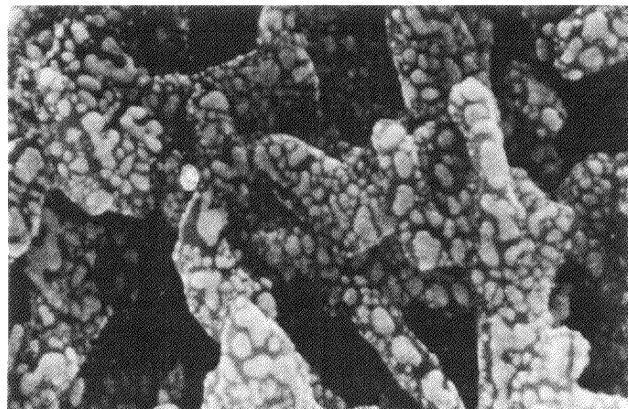


図4(a) S-700形 分解能比較

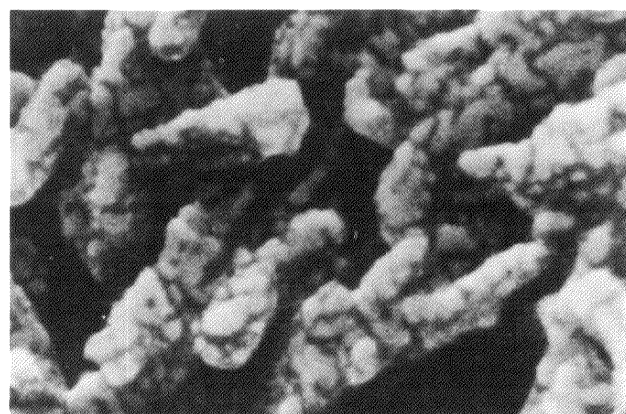


図4(b) 熱電子銃形SEM 分解能比較

加速電圧25kV, 倍率×100,000 試料 磁気テープ(金蒸着)

二次電子像の場合、理論的な究極の分解能は、試料内での
電子の拡散によるにじみなどを考慮して、 $20\sim30\text{Å}$ と考えら
れているが、見分け得る2点間の最小距離、(edge to edge)
という従来どおりの分解能の定義からいえばS-700形は、
これを十分に実現している⁽¹⁾。さらに、対物レンズ下面から
試料までの距離(ワーキングディスタンス)を0mm近くま
で接近させ、観察上の多少の制約を嫌わなければ、加速電
圧25kVで $10\sim15\text{Å}$ の超高分解能が可能であるというデー
タも得られている⁽²⁾。この高分解能性は、1~5kVの低加速電
圧においても同様であり、従来の熱電子銃ではとうてい及
ばない分解能でもって、しかも無蒸着試料の観察が期待で
きる。

また、走査電顕においては、撮影画面の大きさ以上に写真
を拡大すると、CRT自身の電子ビームの大きさとの関係
で、像のボケが目立つようになるが、高分解能CRT(オ
プション)と呼ばれる解像度本数の高い陰極線管を用いれ
ば数倍の拡大も容易である。この場合にも、S-700形の一
ように、より細く絞られた照射電子線を有する装置ほど、よ
り高い倍率で撮影された写真の拡大においては、極めて有
利であり、良質の写真が得られる⁽³⁾。

図5、図6に、S-700で撮影した生物試料での二次電子

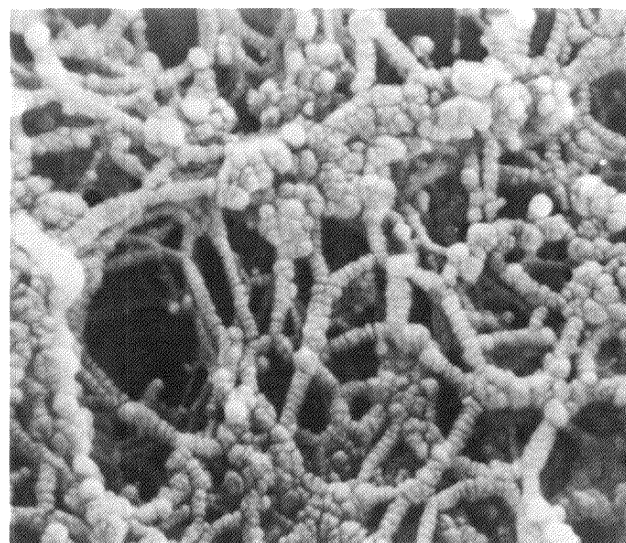


図5 応用例(1): しょうじょうばえの染色糸

試料ご提供 鳥取大・医学部 田中敬一教授



像応用例を示す。図5は、直接倍率10万倍で撮影した、しようじょうばえの染色系で、らせん状の超微細構造がはっきりととらえられており、S-700の威力を遺憾なく発揮している。また、図6は、高分解能CRTで撮影したラットのすい臓の分泌球で、非常にシャープな像が得られている。

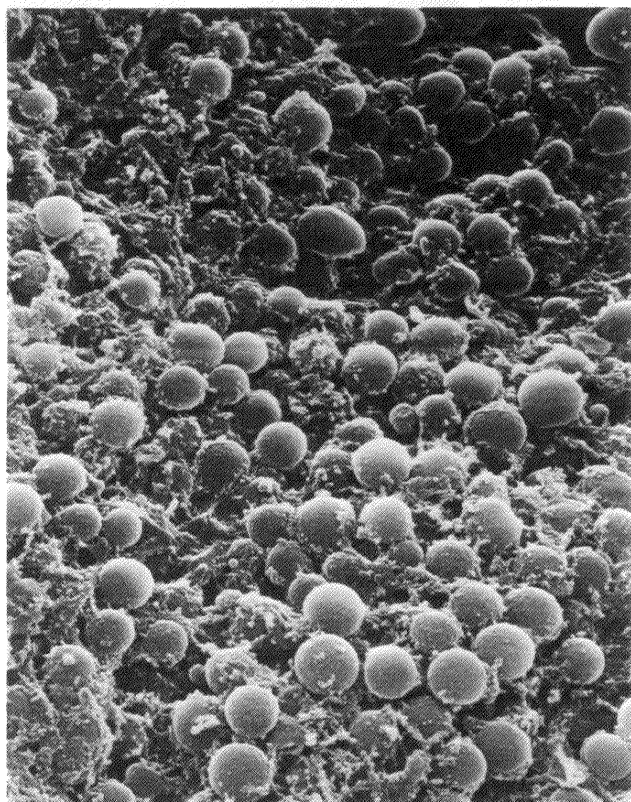


図6 応用例(2)：ラットのすい臓の分泌球(高分解能CRT使用)
試料ご提供 鳥取大・医学部 田中敬一教授

注 走査電顕において、20～30Åの分解能があるということは、厳密にいうならば、走査ビーム径がそのオーダーになっているということであって、どのような被検試料の表面観察に対しても上記の解像力をもつということではない。このような高分解能領域で実際に得られる分解能は、試料表面の適切な露出安定化の技術も必要であるが、さらに電子線と試料の相互作用のぐあいで大幅に変ることに注意したい。⁴⁾

●S-700の主な性能仕様

分 解 能 30Å保証

加速電圧 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25kV

倍 率 20×～250,000×(直読メータ付)

試料微動装置 X=±8mm, Y=±5mm, 回転 360°

傾斜 -5°～-45°, Z=5～30mm(ワーキング
グディスタンス), 試料サイズ 径10mm,

高さ5mm

4. おわりに

ここではS-700形について紹介したが、このS-700形の開発に先立ち、すでに2機種の電界放射形走査電顕が日立から世に出されている。1つは、試料室を含めて、すべてドライバキューム系で構成されたHFS-2形であり、これは、二次電子像としては世界で初めて30Åという超高分解能を実現した⁵⁾。オイルフリーな試料室をもち、試料コンタミネーションのない像が長時間観察できる。他の1つは、試料室をウェットバキューム系に代えたHFS-2S形であり、これは、試料交換時間の短縮をはじめとして、操作性や各種付属装置の装着などを、従来の熱電子銃形汎用走査電顕並みの容易さにまで向上させることに成功した。発売以来、医学・生物学的分野をはじめとして、種々の分野で、これら電界放射形走査電顕を使った研究成果が着々と発表されている。

S-700形は、その前身ともいえるべきこれら2機種の長所を生かし、改良を加えるとともに、S-500シリーズで開発された斬新なディスプレイと結合させて、他に類を見ない高性能かつ多機能の走査電顕を実用化したものである。このような電界放射形走査電顕は、数年前までは、まだ高級な特殊装置のイメージが強かったが、最近急速に普及しはじめ、操作性の向上とともに、今や汎用の高性能走査電顕としての地位を築きつつある。それは、実際の応用分野において、広くその重要性が認識された結果であり、その需要は今後ともますます高まるものと思われる。

■参考文献

- 1) 齊藤, 古屋, 山田: Hitachi S. I. News, 19, 1647 (1976)
- 2) Nagatani, T., & Okura, A.: "Enhanced Secondary Electron Detection at Small Working Distance in the Field Emission SEM" IITRI/SEM/1977, 695-702.
- 3) 永谷: 「SEMにおける高密度録画」, 第5回, 医学生物学のための走査電顕シンポジウム記録, 1-2 (1976)
- 4) 永谷: 「高分解能走査電子顕微鏡」, 走査電子顕微鏡の実際と応用開発 講習会テキスト '77. 7. 8～9. (日刊工業新聞社)
- 5) Komoda, T., Saito, S., "Experimental Resolution Limit in the Secondary Electron Mode for a Field Emission Source Scanning Electron Microscopy", IITRI/SEM/1972, 129-136.

U.D.C. 543.51::543.544.42.084.83].084-52::681.323-181.48

M-60形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計について

泉 栄一* 高橋 貞夫* 志村 栄政* 加藤 義昭* 小西 忠雄* 田島 英司*

*日立製作所 那珂工場 電装設計部

1. はじめに

質量分析計は、高感度、高速分析という特性により、最近では有機化学の基礎的研究から薬学、医学、公害防止などの多くの応用分野で定性及び定量の手段として、広くかつ深く用いられるようになった。新しい分析手法としても、多重イオン検出法、化学イオン化法、電界脱離イオン化法などが実用化されるようになり、極微量試料の検出、難気化性で熱分解し易い化合物、イオン化が不安定な化合物についてもマススペクトルの知見がかなり得られるようになった。また、分析計自体についても高性能化、多機能化が進んでいる。

M-60形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計(以下「M-60形」という)は、ガスクロマトグラフ(以下「G.C」という)直結形質量分析計として実績あるRMU-6MG形質量分析計をもとに、制御部に μ -cpu を組込んで新たに開発した新しい質量分析計システムである。特に μ -cpu による操作性、機能の向上と、安定した高性能とにより多くの分野の要望に応えるものである。本報告では、 μ -cpu による制御を中心に本分析計をご紹介します。

2. 装置の概要

図1にM-60形の機能系統を示す。G.Cより注入された微量試料はG.Cカラムにより分離され、高効率のガラス製1段ジェットセパレータによりキャリアガスが除去された後、試料が安定にイオン源に導入されイオン化される。生成加速されたイオンの一部はモニタされ、クロマトグラムが得られる。磁場で質量分散されたイオンはマルチプライヤで検出され、マススペクトルとして出力される。

M-60形の通常測定の実操作は、キーボードより行う。キーボード操作パネルに指示したコントロール命令は、キーボードインタフェースを介して μ -cpu に送られる。 μ -cpu はこのコントロール命令に従い、かつマスマーカインタフェース、アンプ出力A/Dインタフェースを介して送られる質量分析計本体からの情報信号を分析、演算処理し、ROM、RAMメモリの内容に従ってイオン加速電圧制御インタフェース及び磁場制御インタフェースを介して質量分析計本体のイオン加速電圧及び磁場電流を制御する。さらに、これらの制御命令と同期して、ディスプレイモニタに像を表示するとともに、出力インタフェースを介して記録計へ信号を送り出す。

3. M-60形の新機能

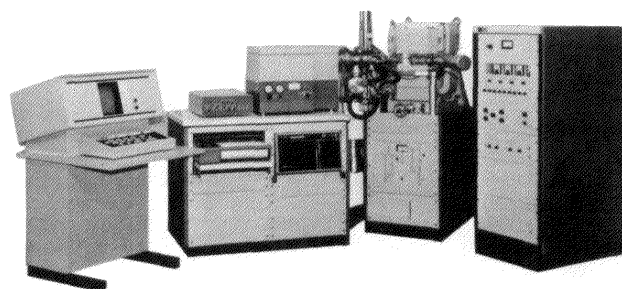
(1) デジタル質量数設定

コレクタで捕捉される質量/電荷(M/e)と励磁電流*i*との関係は(1)、(2)式に表わす。

$$H = f(M/e) \dots (1)$$

$$i = g(M/e) \dots (2)$$

μ -cpu は(1)、(2)式の実測値を記憶していて、キーボード操作パネルからM/eが設定されると、(1)、(2)式より、 $H(M/e)$ 、 $i(M/e)$ を求める。目標の*i*(M/e)が求まると μ -cpu は現在の励磁電流との差により、単位ステップの電流変化分 Δi を求め逐次目標に近づける。近づくにしたがい、 Δi を少しずつ減少させ、オーバシュートなく目的のM/eが検出される磁場に徐々に到達させる。磁場の正確な設定は、ホー



M-60形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計

ル素子で磁場強度を求め、誤差がある場合は、 μ -cpu を経由して磁場にフィードバックすることで行われる。このようにして、例えば、測定ピークを0.1amuステップでデジタル設定したり、マススペクトル測定範囲を正確に指定したり、指定のピークのプロファイルをCRTに現わすことができる。

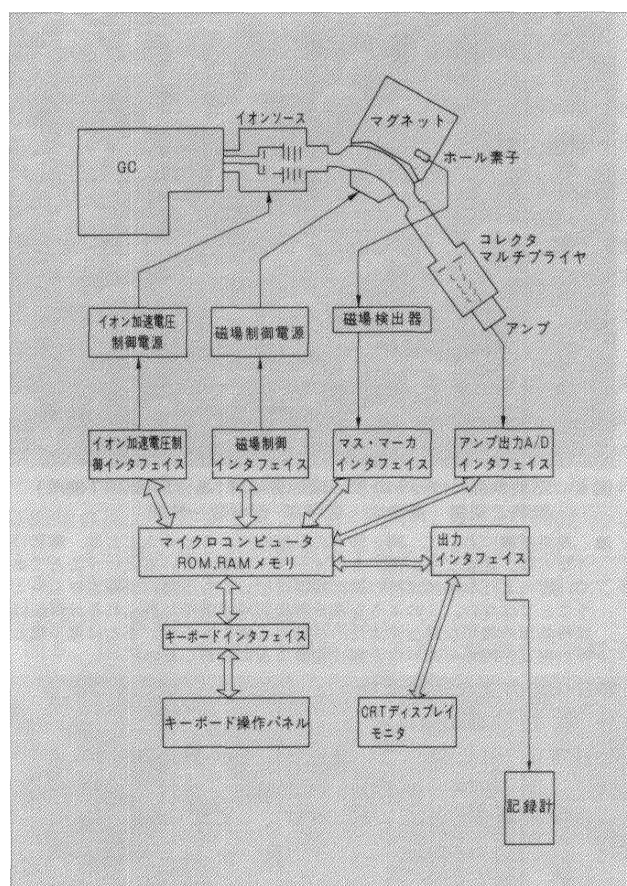


図1 M-60形の機能系統

(2) マスリニアスキャン

コレクタに捕捉される質量数(M/e)と励磁電流(*i*)の間には前式(1)、(2)の関係があるが、近似的には(3)式で表わすことができる。

$$M/e = ki^2 \dots (3)$$

(3)式を微分展開し、時間に対する変化率 $d(M/e)/dt$ を一定にするなら、近似的には、 $di/dt \propto 1/i$ の関係式が得られる。すなわち、現在の励磁電流値に反比例したスピードで磁場を駆動すればマスリニアスキャン(マススペクトルの各ビ

ークが等間隔で現われる）が実現できる。ただし、実際には、磁気飽和やうず電流による影響のため、補正を加えなければならない。 μ -cpuはメモリに記憶された基本式と補正項からスキャンスピードを求め、次々にその値をD/Aに与え、磁場のスキャンスピードを少しずつ変えることでマスリニアスキャンを行っている。本機能により、M-60形ではマススペクトルは、低質量領域より高質量領域まで各ピークが等間隔で記録され、見易いスペクトルが得られる。

（3）多重イオン検出

多重イオン検出（以下「MID」という）はGC-MSによる微量成分の定量に極めて有効な分析手法である。

従来法では、基準ピークの磁場設定した後、測定質量ピークを間接的なイオン加速電圧値としてアナログ的に設定していたが、M-60形では、測定したい質量数を直接キーボードから容易に、かつ、正確に設定することが可能である。（1）により基準ピークの磁場を設定した後、キーボードより測定質量数が入力されると、 μ -cpuは、質量数に対応するイオン加速電圧を計算し、設定する。

MIDにおける操作で煩雑な手順は、検出すべく選んだピークの中心を正確に捕捉設定することである。これを正確に行わなければ測定が不正確になるばかりでなく、検出感度も極端に低下する。従来のピークの中心を捕える方法としては、マスマーカにより大略の磁場を手動で設定し、その後ピークトップをイオン加速電圧を微調し、チャート上の振れなどから確認していた。この手動操作は煩わしいうえに、実際にはノイズなどのためピークトップあるいは中心の判別が難しく、不正確になりがちであった。

M-60形はこれらの欠点を取除くため、自動ピーク捕捉機構を採用した。これは、キーボードより磁場を設定後、イオン加速電圧を中心電圧に対し微少範囲を連続走査し、ピークを捕える。ピークの位置の検出は、ノイズに強い重心点法を採用した。ピークの位置を求め、もし中心電圧に対しズレがある場合は、直ちに自動的に補正する。この自動ピーク捕捉の様子はCRT上でモニターできる。

長時間のピークトップ保持はさらに自動ドリフト補正を採用した。これは少しずつドリフトするピークがある場合、ある時間をかけて補正するものである。一定時間毎にピーク位置を平均化し、ドリフトの量及び方向を決定し補正を行うもので、これによりノイズやGCからの流入量の変化などにも安定な補正を行うことができる。

（4）高速サイクリック磁場掃引

MiDと同様に現在広く利用されているものにサイクリックにスペクトルを取込み、後で特定のピークや全イオン量のクロマトグラムを再製表示するマスキロマトグラフィ（以下「MC」という）がある。MCで最も重要なことの一つは、GCから流入する試料に対応するだけサンプリング点（スキャン回数）を増さなければならないことである。これは、特にキャピラリカラムの場合に強く要求される。サンプリング点を増すためには高速走査が必要であるが、従来は磁場掃引方式の質量分析計の場合、磁石、電源などの制約によりある程度以上の高範囲、高速掃引は困難であった。

M-60形においては、新開発の高速磁場戻り回路の採用により、掃引終了点の高磁場から、掃引開始点の低磁場への戻り時間を大巾に改善し、高速サイクリック掃引を可能とした。たとえばM/e50からM/e500までのサイクリック磁場掃引時間は1.7秒以下である。

UP、DOWN等の一方向掃引の外、UP-DOWN 二方向掃引により磁場の戻り時間の無駄を省いた掃引も可能とした。

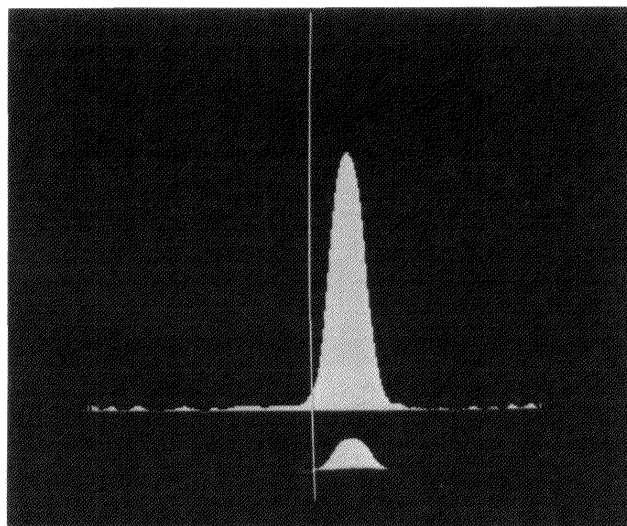


図2(a) 自動設定前 ピーク中心の自動設定

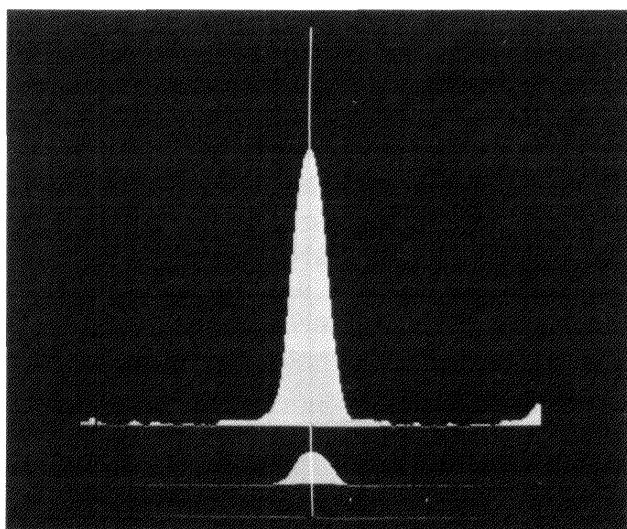


図2(b) 自動センタリング後
ピーク中心の自動設定

4. 特長及び応用例

（1） μ -cpuシステムにより、M/e設定、スキャン条件、MID、マスマーカ、ピークモニターなどのGC-MS測定機能を同一パネル面に集約し、操作性が向上した。図3にM-60形の操作パネルの外観を示す。

また、M-60形は図中①～⑭に示すような特長および機能を備えている。

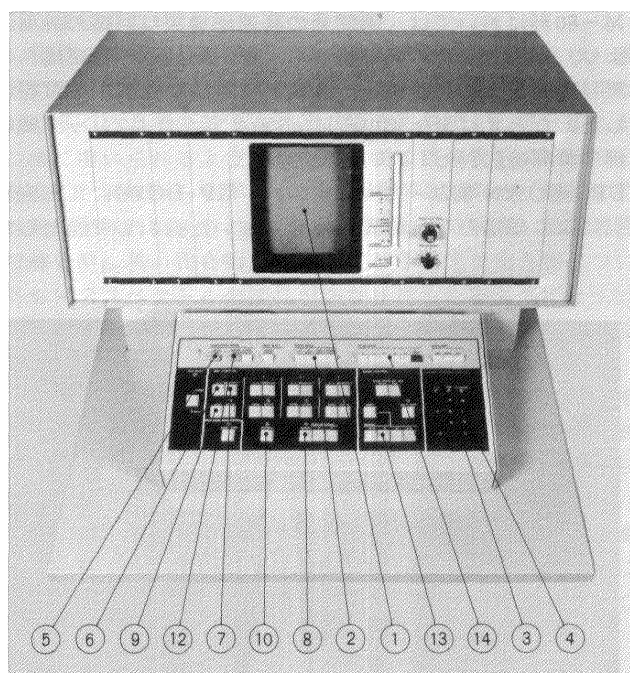


図3 M-60形の操作パネル

- ① デジタル化ピークモニタ
- ② 豊富なスキャンモード
- ③ キーボードによる条件設定
- ④ LED素子によるデジタル表示
- ⑤ ワンタッチ スキャン—MID切換
- ⑥ MIDデジタルM/e設定
- ⑦ MID デジタル感度設定
- ⑧ MIDピークトップ自動チューニング/自動ドリフト補正
- ⑨ MIDワンタッチバックング
- ⑩ マスフラグメントグラム面積出力……(図4)
- ⑪ 見やすいマスマーカ表示……(図5)
- ⑫ マスマーカ自動補正
- ⑬ M/e設定, スキャンコントロール
- ⑭ 豊富なスキャンレート

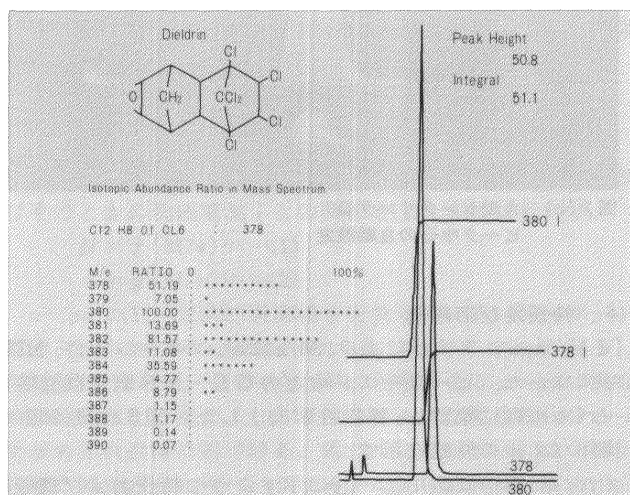


図4 マスフラグメントグラム面積出力例

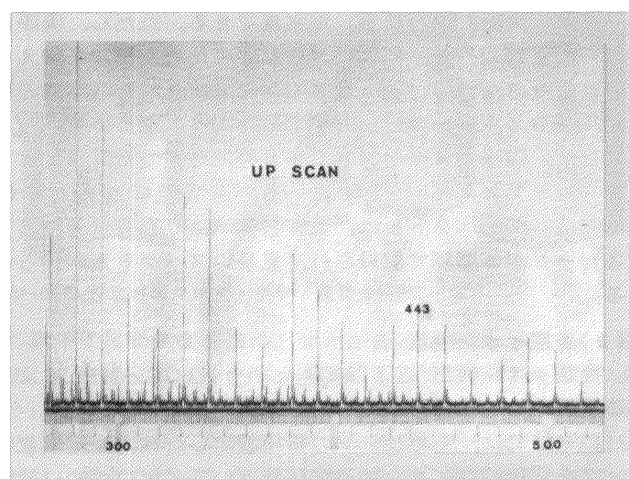


図5 マスマーカ表示例

(2) 高感度

試料の接触分解や吸着の少ないガラスセパレータ, 高性能イオン源と強力な差動排気系, 精密可変スリットなどにより常に安定した測定ができる。

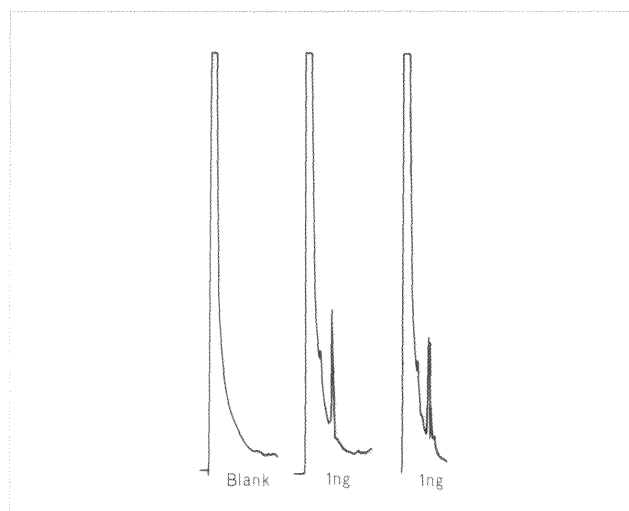


図6(a) 1ngメチルステアレート(TIMクロマトグラム)

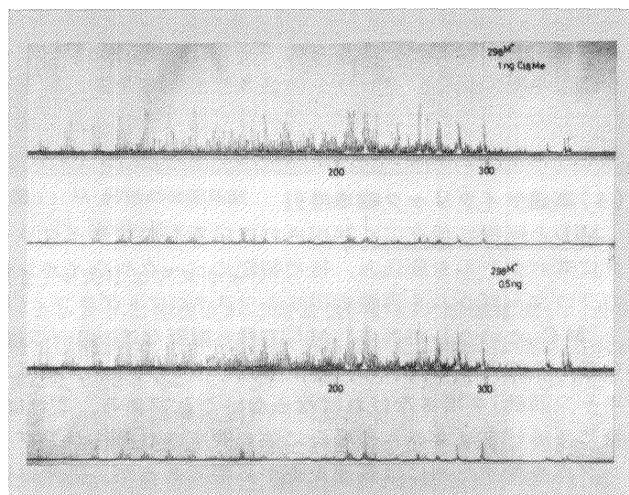


図6(b) 1ngメチルステアレートのマスペクトル



(3) 高分解能

単収束イオン光学で最高の分解能で、ミリマス測定も可能。
 $M/\Delta M$: 12,000を保証

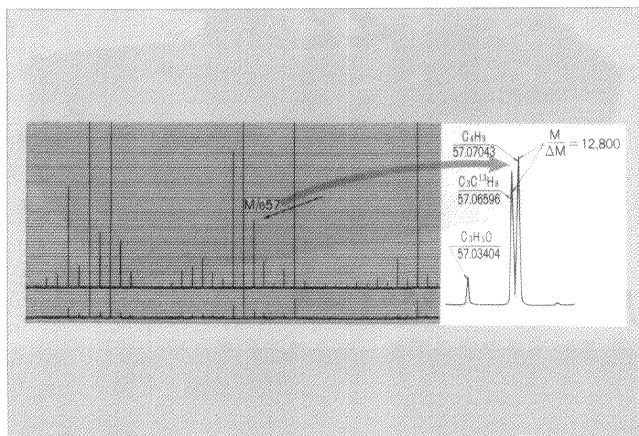


図7 分解能スペクトル

(4) 広い質量測定範囲

強磁場により、分解能、感度を低下させることなく M/e
 1~1,500を1回で掃引できる。

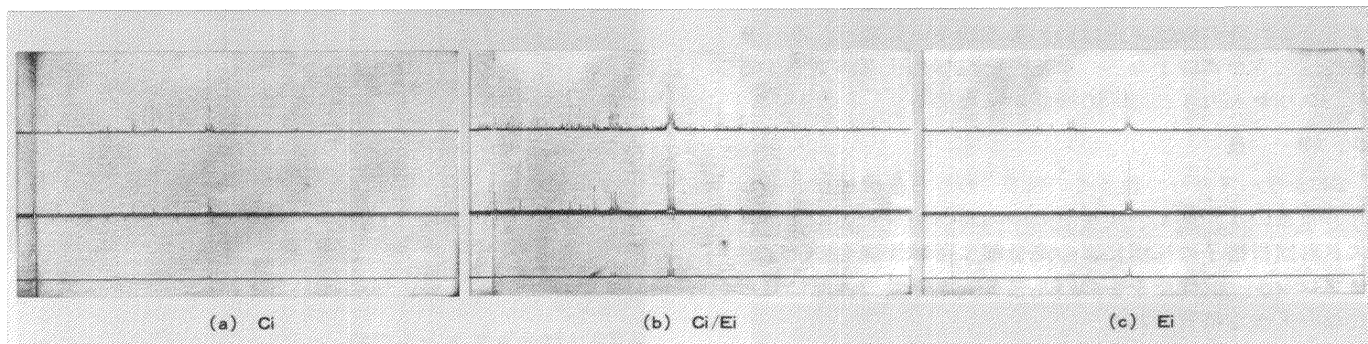


図8 CI/EI 高速切換

5. おわりに

分析に高度の要求が増すとともに、操作の容易さ、長期にわたる安定性などが分析機器にとって一層重要度を増している。本報ではGC直結質量分析計として最高の分解能と広い質量測定範囲、pgオーダの検出が可能で、CI/EI高速切換、インビームイオン化などの特長をもち、さらに

(5) 豊富な付属装置

- ① 高速ワンタッチ切換CI/EI共用イオン化装置、CI, EIそれぞれの条件で高感度測定が可能な共用イオン源ならびに3系統反応ガス高速切換導入装置と大容量排気系で、高速切換(CI, EI 約2秒)により、GCの1成分溶出中に両モードによるスペクトル測定が可能。
- ② 直結ガラスキャピラリーカラム
- ③ インビームイオン化装置
試料を電子ビームの近傍でイオン化できる日立独自の装置で、熱的に不安定な化合物の測定も可能。
- ④ 002B-8DKデータ処理システム
4.8M語のディスク、CRTディスプレイ、プロッタ、ハードコピーなどの高性能ハードと、使用目的にマッチした処理が可能な拡張性と多重処理機能をもつソフトから構成される本格的データ処理システムである。
- ⑤ 積分形全イオンモニタ
特定の M/e 範囲のイオンを積算する高感度モニタで、特にCI測定に有効である。
- ⑥ その他各種導入系

μ -cpuを組み込み、性能、機能、操作が一段と安定、向上したM-60形GC質量分析計について述べた。分析目的に応じた新しい複合的分析手法の可能性も含めて、質量分析計の今後の発展を期したい。なお、本報文の一部は昭和52年度応用スペクトロメトリ東京討論会及び有機マス討論会で発表した。

U.D.C. 681.785.423.32-52::681.323-181.48

マイクロコンピュータ制御による 260-50形 日立赤外分光光度計

1. はじめに

近年のコンピュータ技術の発展は目覚しく、分光光度計へのマイクロコン応用も実用化¹⁾され、各分野で広く使用されている赤外分光光度計にも採用が考えられてきた。

日立では、先に普通赤外域の260シリーズ2機種を発表した²⁾が、本稿では、 250cm^{-1} ($40\mu\text{m}$)までの遠赤外領域をカバーする我が国最初のマイクロコンピュータ内蔵の260シリーズ新機種、260-50形日立赤外分光光度計(以下「50形」または「260-50」という)について述べる。

* 日立製作所 那珂工場
 ** 日製産業株式会社 精機部

2. 構造と作動

基本構造は全シリーズ共通であるが、50形では分光器が遠赤外に延びたため、遠赤外用L形グレーティングとこれの駆動機構及び干渉フィルタが追加され、スリット機構、グレーティング及びフィルタ切換機構などがコンピュータ制御となった。図1に全体の外観を示すが、本体上部にディスプレイ部を有し、波数(cm^{-1})及び透過率($\%T$)または吸光度(Abs)のデジタル表示と、種々のデータ処理や、分光光度計の機能を設定するデジタルキーを備えている。また、本体後背下部にはCPUユニットが置かれ、分光光度計の制御及び各種データ処理を行う3種のプリント基板(CPU, ROM, RAM)が格納されている。

全体の信号及び制御系統を図2のブロック図に示す。16ビットのマイクロコンピュータ(CPU)、プログラムを記憶している読出し専用メモリ(ROM)及びデータ記憶用のランダムアクセスメモリ(RAM)ならびにこれ等を一体的に連結するデータバスを中央にして、A-D、D-A変換などの周辺装置(I/O)が配置され、CPUからの装置選択命令により順序良く動作させる。

50形は1個のキーが1個の機能動作に対応する通常の機能キーを有しているが、これ等キーのうち特定の1個を押すと、これ等の機能キーはいわゆる10キーに変わり、0~9の数値入力が可能となる。また、それ等の仕事が完了するか、クリア入力すれば元の機能キーに戻る。

3. 特 長

260シリーズのもつ数多くの特長¹⁾のうち全機種に共通しているものは、高エネルギー効率の新形マルチブレード形回析格子の採用による高分解広帯域性能と、スピードサプレッション機能をもつパルスモータ駆動で、他に見られない大きな特質である。

50形は、これに加えて、マイクロコンピュータを内蔵したため、初めて可能になった多くの特長があるが、以下にこれを列記する。

(1) 自動ゲインチェック

従来、手動により感覚的に読取っていたが、ゲインチェックキーを押すことにより、ゲイン状態がデジタル表示され、最適ゲインが簡単に合せられる。

(2) デジタル波数設定

分光器を望みの波数に自動的に設定できるし、スキャン中に設定すれば、指定した波数で自動的に停止する。

(3) どの波数からでも分光器を正確に 4000cm^{-1} に較正する 4000cm^{-1} インデックス機能や、キーで手動スキャンできるSLEW, STEP機能を備えている。

(4) ベースライン補正

メモリされたベースラインを用いて、ベースラインの影響を除くベースライン補正や差スペクトルが得られる。

(5) 吸光度表示

吸光度記録の他に4桁デジタル表示されるので、定量分析などに極めて便利である。

(6) グレーティング切換補正

試料の偏光状態や特別付属装置の併用によって現われる切換段差をコンピュータ処理により取除くことができる。

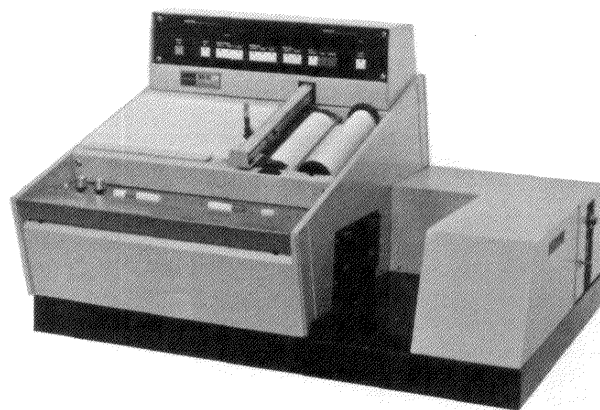


図1 260-50形 日立赤外分光光度計

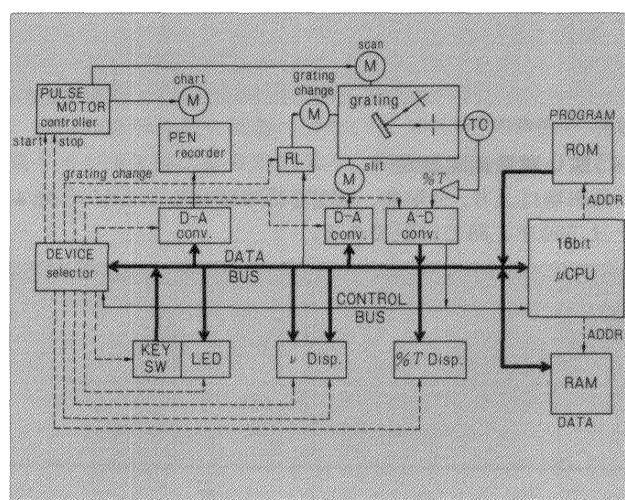


図2 260-50の基本系統図

(7) リピートスキャン機能

キー操作によるリミット波数設定により、任意の範囲を繰返し記録することができ、時間的に吸収率が変化する試料の測定に効果的である。

(8) その他、マーカ記録、ゼロサプレッション、自動縦軸拡大スムージングなどの記録改善機能や、誤操作や異常状態発生時のエラー表示ができる。

4. 主な仕様

波数範囲 4,000~250 cm^{-1}

分解能 標準1.5 cm^{-1} , 最高0.3 cm^{-1}

(いずれも1000 cm^{-1} において)

光学系 2光束光学的零位法、単分光リトロ形フィルタ・グレーティング分光器

制御系 16ビットマイクロコンピュータ5K語メモリ

光源 特殊コイル光源 1,100°C, 45W

試料室 光路長150mm, 光軸高±78mm, 両光束間隔110mm

回析格子 マルチブレード形H形, L形

検知器 二重窓形高感度熱電対

記録時間 3.2分~69時間, 標準6.5分(定性)

外部入出力信号 %T電圧出力 1V(100%T) 波数軸制御出力, 外部制御入力信号, バスライン(データ, 制御)

分光器制御 スピードサプレッション



デジタル波数設定

リピートスキャン

スリットプログラム連続可変

デジタル表示 波数5桁 0.2/0.1cm⁻¹刻み, %T及びAbs4桁

ゲイン表示3桁, エラー表示

データ処理 ベースライン補正, 差スペクトル グレーティング
グ切換段差補正 スムージング, ゼロサプレッションマーカ記録 長パルス 100/50cm⁻¹毎短パルス 20/10cm⁻¹毎

注 2数値併記は波数範囲により異なることを示す。

4,000~2,000cm⁻¹/2,000~250cm⁻¹

5. 測定例

50形を用いたスペクトル測定は、その特長を生かし新しい応用分野に種々適用できるが、装置の性能を示す基本的なものを図3～図9に示す。

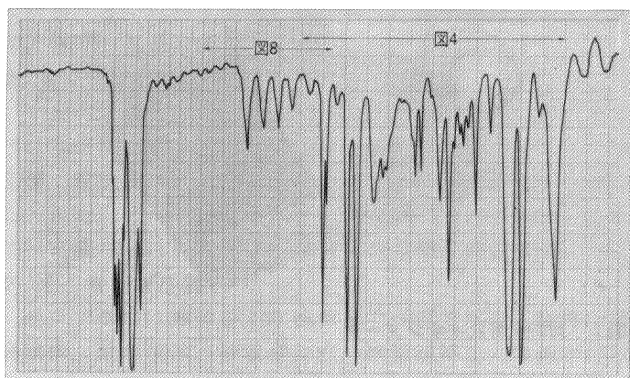


図3 260-50の測定例 (試料: ポリスチレン膜)

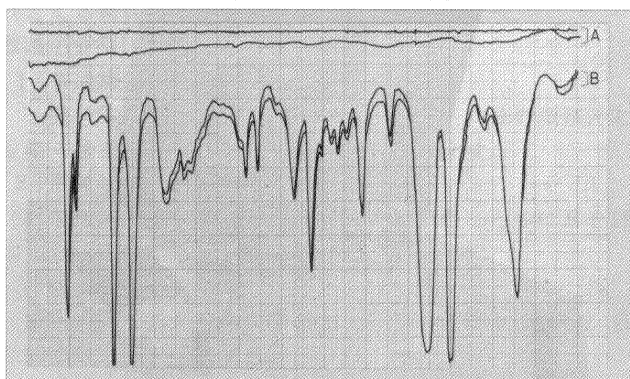
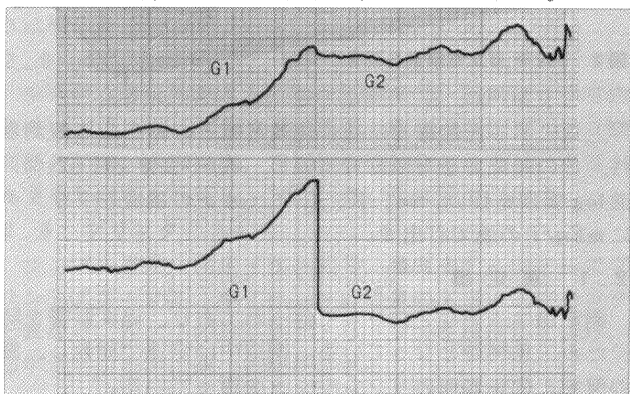
図4 ベースライン補正 A: 100%, B: ポリスチレン。
いずれも、下のラインを補正し、上のラインとなる。

図5 グレーティング段差補正

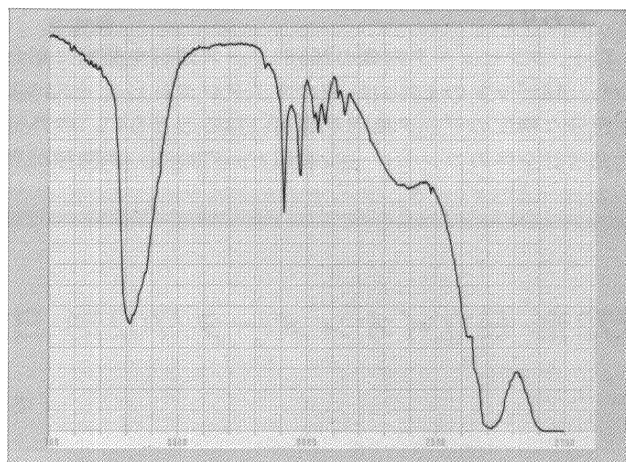


図6 バックグラウンド (試料: 石英セル中のCCl₄)



図7 通常スペクトルと差スペクトル (上)

(試料: 図6のCCl₄にnヘキサデカンを微量添加)

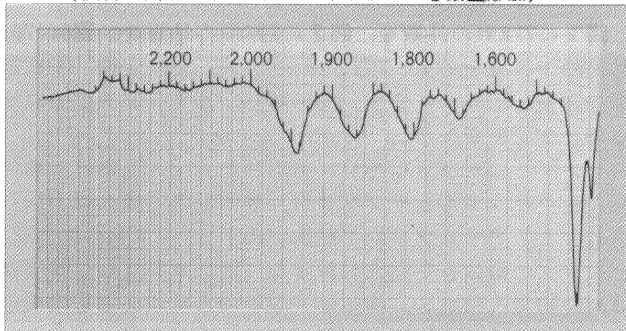


図8 マーカ記録スペクトル 長短2種のパルス使用

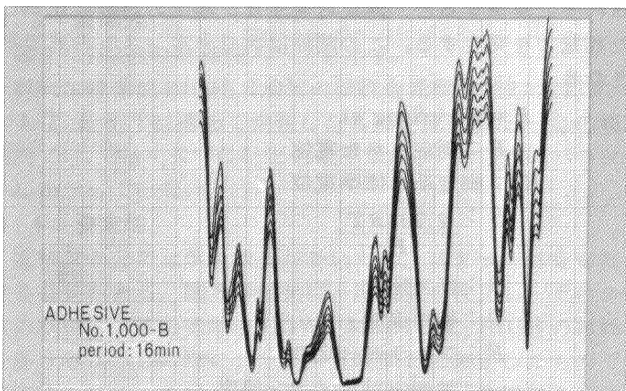


図9 リピートスキャン (試料: 瞬間接着剤1000-B)7回重ね%T記録, 1周期16分

6. おわりに

以上、コンピュータ内蔵の260シリーズ50形を簡単に紹介した。16ビットのミニコン並のマイクロコンピュータにより十分な精度のデータ処理が容易になるとともに、赤外分光光度計全体のコントロールを司っている。本機種が専

門的な知識なしに誰にでも容易に操作でき、省力化に役立つことで新しい赤外分光をリードするものと確信している。

■参考文献

- 2) 石川信 他：Hitachi S. I. News, 20 ('77), No 3, 18
- 1) 南茂夫：〈文献名 セラミックス, 12 ('72), 575

U.D.C. 616.152-074:[543.25.084-52::541.134]:681.323-181.48

772形 日立イオンメータ/702形 日立電解質分析装置

進藤 勲夫* 松岡 義雄* 菅原 研之* 塚田 清司*

1. はじめに

人体血清中の電解質、特にナトリウム(Na^+)、カリウム(K^+)、クロライド(Cl^-)イオンは、細胞内外の浸透圧のバランスや神経の刺激伝導などの働きに不可欠なものとして、生理的意味をもち、臨床検査のうちでも重要な分析項目の一つである。

従来、 Na^+ 、 K^+ は炎光法、 Cl^- はクロライドカウンタや滴定法により行われてきたが、イオン選択電極を検知器とし、取扱いが簡単で炎を用いないなどの特長をもつ Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- の同時測定装置が市場から要求されるようになった。このようなニーズを満たすため日立においても、772形イオンメータ(以下「772形」という)、702形日立電解質自動分析装置(以下「702形」という)2機種を製品化した。以下に装置の概要を報告する。

2. 装置の概要

図1に772形の外観を、図2に702形の外観を、図3に702形の動作原理を示す。702形は大別して、①測定槽、②電極、③分注器、④サンプラ部、⑤制御部、⑥プリンタに分類することができる。

サンプラにセットしたフレキシブルチェーンには、検体を入れたサンプルカップを並べ、検体分取位置へ順次送り込む。ここでサンプリング機構が降下し、ノズルの先端に、ピペットで検体を一定量分取する。次にサンプリング機構は測定槽側へ移動し、検体は一定量の希釈液とともに測定槽へ吐出される。イオン選択電極は測定対象イオンを含む試料中に浸漬すると、測定対象イオン濃度の対数に比例した起電力を発生する。この関係は次のネルンストの式で示される。

$$E = E_0 + S \log a_i$$

E : 測定された電位

E_0 : 測定系の標準電位

$$S : \frac{2.303RT}{F}$$

R : ガス定数

T : 絶対温度

F : ファラデー定数

a_i : 被測定対象イオン濃度

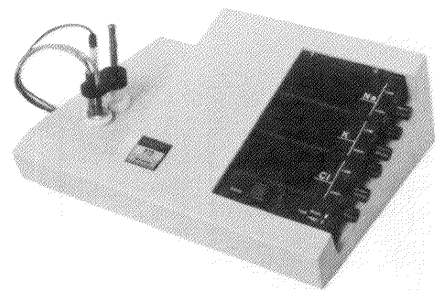


図1 772形 日立イオンメータ



図2 702形 日立電解質自動分析装置

上式に示した起電力は通常比較電極との差として観測され、この起電力を増幅器で増幅し、A/D変換を行った後、逆log変換を行い、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- イオンの濃度をプリンタに mEq/l の値で打出す。

2.1 測定槽

測定槽は透明なアクリルで作られており、温度影響を防ぐため二重構造となっている。測定中は定速で回転し、液の攪拌と電極表面のリフレッシュを行っている。

*日立製作所那珂工場 光装設部

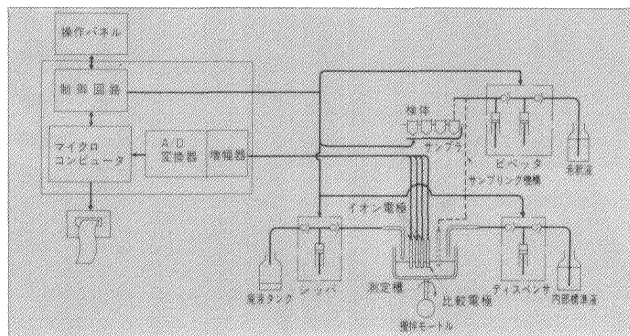


図3 702形 日立電解質自動分析装置の動作原理

2.2 電 極

Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- とも、イオン選択電極を採用しており、PVCマトリックス中に Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- の各イオン選択的に応答する試薬が含ま浸されている。このイオン選択電極は他の妨害イオンに対する選択性が良く、電極構造もシンプルで、保守も容易である。

2.3 分注器

シッパ、ディスペンサ、ピペッタから成っている。シッパは測定後に液を排出するために用い、ディスペンサは測定槽、電極の洗浄、標準校正のための内部標準液を供給する。また、ピペッタは検体を一定量(0.1ml)分取し、これに一定量(3ml)の希釈液を加えて測定槽に移注する。

2.4 サンプラ部

サンプラには検体を100検体まで設置できる。検体は普通検体、緊急検体、検量線作成、検量線補正の標識が付けられているフレキシブルチェーンにセットし、次々に送られてくる検体の仕事を判別しながら分析を行う。

標識の意味は次のとおりである。

(1) 普通検体用標識

一般検体であることを示し、プリンターに分析項目とともに一連番号で1~999までを付加して打出す。

(2) 緊急検体用標識

緊急検体用であることを示し、分析項目とともにEを付加した一連番号E1~E99までを打出す。

(3) 検量線作成用標識

濃度の異なる2本の標準液を入れておくことにより、自動的に検量線を作成する。

(4) 検量線補正用標識

(3)で作成した検量線を顧客使用の管理血清の値に合うように検量線を補正するのに用いられる。

2.5 制 御 部

システム各部の動きを制御する部分で、制御はすべて内蔵のマイクロコンピュータで行う。電極の状態モニタ、機構部の制御、演算処理、自己診断機能などを有し、異常が生ずると内容を判定し、プリンタに英文字で打出す。

2.6 プリンタ

サンプル番号、測定イオン記号、濃度をデジタルでプリントアウトする。本プリンタは従来のドラム式プリンタと異なり、5×7のドットマトリックスを採用しており、印字文字が自由に選べる特長がある。

3. 測定例

3.1 相関データ

図4に、 Na^+ 、 K^+ については蛍光光度計、 Cl^- についてはクロライドカウンタとの相関データを示す。データに示すように良好な相関を示している。

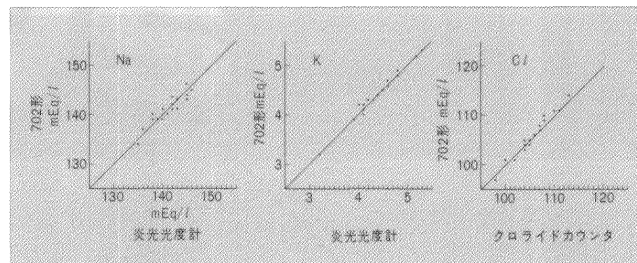


図4 702形の相関データ

図5に702形の再現性、図6に772形の再現性データを示す。測定試料として、702形は異常域の管理血清であるVersatol、772形は動物の管理血清であるAutonolmを用いた。

702形は Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- とも1%以内のCVを示した。また、772形も702形とほぼ同等な同時再現性を示した。

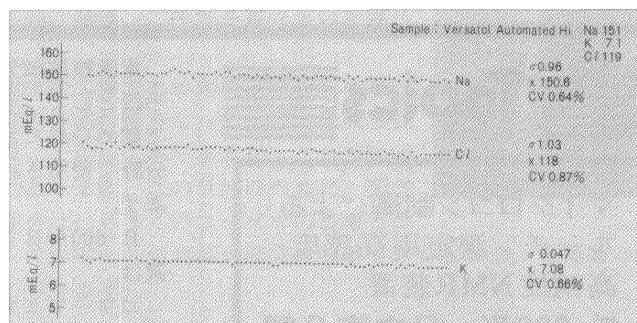


図5 702形の再現性

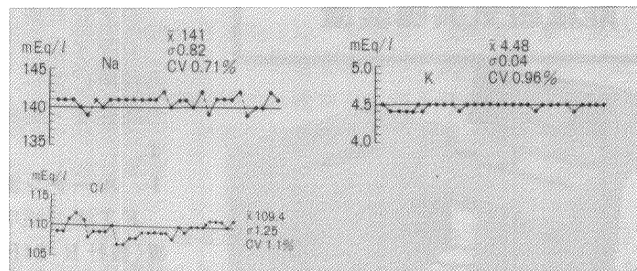


図6 772形の再現性

3.3 直線性

図7に702形の直線性データを示す。

試料は標準液HIGH、LOWの試料を希釈液で1:3、1:2、1:1、2:1、3:1に薄めて作製したものを使用した。この範囲内では、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- とも最下2カウント以内のパラッキしか示していない。

3.4 安定性

電解質の分析は緊急検査が多いため、スタット性をもたせる必要がある。図8は最初に一度装置を校正し、そのままの状態3種の標準液LOW、MEDIUM、HIGHの試料を各3本ずつ12時間にわたり、3時間毎に測定したもので、安定性も良く、夜間などの緊急検査にも十分使用できるこ



とを示している。このような安定性を保つため、内蔵のマイクロコンピュータがイオン電極の起電力をモニタし、測定終了後一定時間次の測定に入らない時には、イオン電極は自動的に内部標準液で洗浄され、起電力の低下を防ぐなどの処理がなされている。

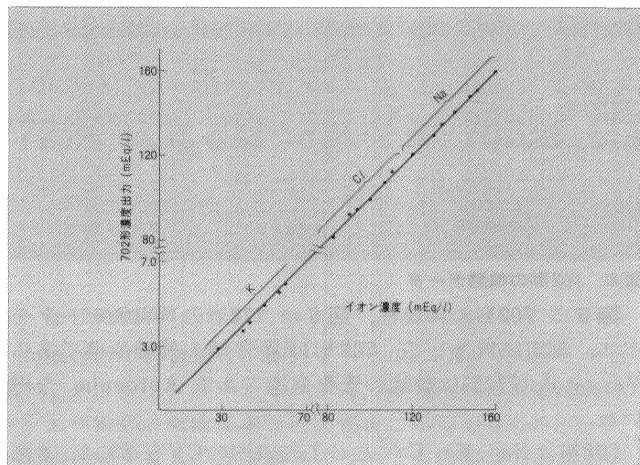


図7 702形の直線性

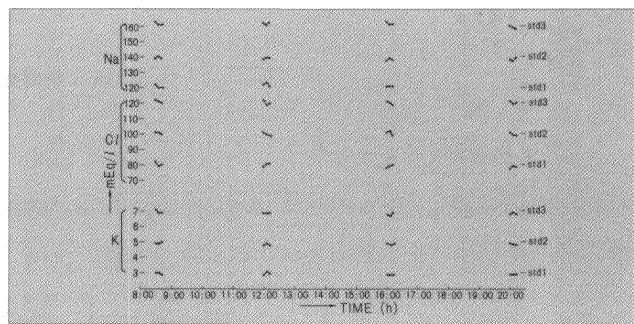


図8 702形のランニングテスト

4. おわりに

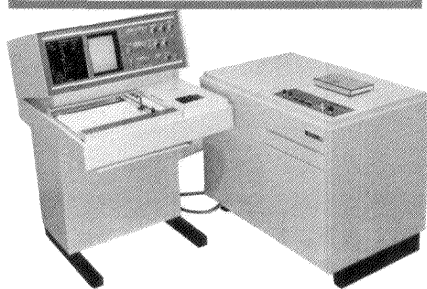
以上述べたようにイオン電極を用いた電解質分析装置は十分臨床検査用に使用できることがわかる。

772形は小形軽量のため持運びに便利で、手術室や病棟などにおいても使用可能であり、702形は1時間60検体の処理能力をもち、いつでも緊急検体の割込処理ができる装置である。

最後に本装置の実験に当り、ご指導ご協力いただきました水戸市赤病院の藤田課長、太田技師に深甚の謝意を表する次第である。

Topics

マイクロコン制御による
ルーチン測定用高感度・
高精度NMR装置
**R-600形 日立高分解
能核磁気共鳴装置**



R-600形 日立高分解能核磁気共鳴装置

水素核磁気共鳴法は、分析化学の手段として、その有用性が多くの分野で認められており、今後ますます広い分野で使用されることが期待されています。

R-600形日立高分解能核磁気共鳴装置は、

- フーリエ変換 (FT) 法
- 重水素核インターナルロック法
- テレビ表示機構
- マイクロコンピュータ

の採用により、プロトンルーチン測定の高感度・高精度化を実現した装置です。

1. ルーチン測定の高感度化

FT法の採用により従来のCW法装置(当社R-24B形)に比べ、一定時間当り数倍の感度向上が図られています。したがって試料量も数分の1で解析に十分なスペクトルが得られます。

2. 安定な重水素核インターナルロック法

磁気シールドされた永久磁石の安定性に加え、インターナルロックの採用により長時間の磁場安定性が確保され、良質のスペクトルが得られます。

3. テレビ表示機構

大形9インチテレビ方式ディスプレイにより鮮明なスペクトル及び積分などが表示され、操作性が良好です。

4. マイクロコンピュータによる制御

マイクロコンピュータ内蔵により、ルーチン測定が極めて簡単にできます。

また、化学シフト、積分データの高精度デジタル読出し、プリンターによる打出しもできます。さらに緩和時間の自動測定が可能です。

<編集後記>

- 本号の巻頭には、新任の木村事業部長のあいさつかたがた、日立理化学機器の今後の方向について所信を述べさせて頂きました。
- 本号の報文では、生きている化石—オオベソウムガイのSEMによる観察について、千葉県衛生研究所の福田技師より、詳細に報告していただきました。

■ このたび、日立製作所 計測器事業部 並びに日立産業株式会社 精機部の電話番号が、ダイヤルイン方式の採用により、3月27日より変更になっております。よろしくお願いいたします。

本 NEWS に関するお問合せは、下記へご連絡ください。

日立産業株式会社 精機部
東京都港区虎ノ門1丁目26番地5号 第17森ビル
〒105 TEL (03) 504-7211

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SPRING 1978, Vol.21, No.1

発行 昭和53年4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

発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
東京都港区虎ノ門1丁目26番地5号 第17森ビル
〒105 (03)504-7866(理化学機器部)
(03)504-7855(医用機器グループ)

印刷所 日立印刷株式会社