

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

WINTER 1978
VOL. 21 NO. 4

目次

巻頭言

開かれた大学……………及川 淳… 1

報 文

一酸化炭素ふん囲気で生長した片
状黒鉛鑄鉄のX線分析……………
長岡金吾 相馬 詢 鈴木 叶… 2

701A形日立システム光度計による
血清遊離コレステロールならび
に総コレステロールの迅速逐次
定量法……………
上杉四郎 金岡祥美 小原俊隆… 9

解 説

X-560用日立X線自動計測シス
テム……………
……………佐藤征四郎…12

M-70形日立ガスクロマトグラフ
質量分析計……………
……………三村忠男
有馬義雄 白鳥隆二 田島英司…15

557形日立2波長自記分光光度計
について……………
……………仙石正行
黒石忠文 渡辺 寔 小森律夫…18

巻 頭 言

U.D.C. 378.1.014.5

開かれた大学

及 川 淳*



「筑波大学はどういう点が新構想大学なのか」と聞かれることが多い。この大学に移った3年前には、筆者も従来の大学との違いにとまどうことがしばしばであった。筑波大学の建学の理念には、まず「本学はあらゆる意味において、国内的にも国際的にも開かれた大学である」とうたわれている。

従来の大学は、ややもすれば狭い専門領域に閉じこもり、研究・教育の両面にわたって停滞・固定化して、現実の社会からも遊離しがちであった。筑波大学ではこの点を反省し、現代社会のさまざまな要請に応え、地域社会とも結びつきを深くし、国際性豊かな学術・文化を開発・創造する。また、国内外の教育研究機関との積極的な交流連繋のもとに、学際的協力を基礎とした研究教育を行い、創造的な知性と豊かな人間性を備えた人材を育成することを目的としている。

象牙の塔の閉鎖性が指弾されてからすでに久しい。およそ世界の大学教育は、アメリカ流の実用主義的・職業教育重視型と、イギリス・ドイツ流の教養主義的・全人教育重視型とに大別できよう。意識すると否にかかわらず、国民性の基盤に儒教的色彩をもつわが国では、後者が嗜好に合い、今日まで主流を占めてきたのはいうまでもない。本来教養とは個人的・閉鎖的なものであり、大学が閉鎖性に傾くのも理の当然であった。

講座制は大学の閉鎖性を象徴する構成単位である。もちろん講座制にも数多くの長所があるが、その弊害の最たるものは、研究業績の偏重と教育軽視の風潮である。筑波大学の医学教育では、教育・診療・研究の3大使命を講座の主任教授が一身に担う講座制を全廃し、卒前教育を担当する医学専門学群、診療に当る病院、研究を担当する医学系に分け、医学系はさらに基礎医学系・臨床医学系・社会医学系の3学系に分けられている。全教官はこれら3学系のいずれかに属し、研究に従事している。よき教育者は優れた研究者であらねばならないからである。しかし、よき研究者は必ずしもよき教育者とはいえない。そこで学群にカリキュラム委員会を設け、6年一貫の緻密なカリキュラムを作り、教育内容毎に学系教官の中からその主題に最適の人を選んで講義・実習を担当させる仕組みである。医学教育の内容は10年毎に倍增するといわれる、従来のように各教授が連絡なしにそれぞれ得意とする所のみ講義する形では、医師に要求される現代医学の知識を網羅できなくなっているからである。

* 筑波大学 臨床医学系教授、医博

診療面でも開かれた大学の特徴が発揮される。病院における患者の主治医は、各科でなく病院に所属するレジデントであり、問題があれば即刻専門診療グループの医師に相談できる。かくして患者が専門科別に隔離・独占される弊害が防がれている。

建て前を挙げれば、筑波大学の医学教育はこのように結

構づくめである。しかしこのように整然とした組織を有効に動かすためには、円満緊密な人の和が前提とならなければならない。また、教育の成果は、学生が実社会の試練に会った時に初めてその真価が明らかになる。その時になって後悔のほそを噛むことがないように、全教官が歯を食いしばって苦闘しているのが現状である。

報 文

U.D.C. 669.131.6—151 : 621.785.062.5] : [543.423.8+620.186/187]

一酸化炭素ふん囲気で生長した片状黒鉛鑄鉄のX線分析

1. 緒 言

鑄鉄を加熱した場合に生ずる体積の不可逆増加は一般に生長として知られている。その原因について、以前よりいくつかの学説が提唱されたが、現在なお統一的理解に達していない。すなわち、鑄鉄の加熱中に生ずる黒鉛化¹⁾及び内部酸化²⁾が不可逆膨張の原因になると指摘されたが、それらだけでは生長の諸現象を説明できないところから、亀(き)裂説³⁾、ガス説⁴⁾などが提唱された。さらに著者の一人は加熱・冷却に伴う炭素の拡散に注目して、黒鉛の不可逆移動による生長機構を発表した⁵⁾。この概念は、一般に拡散空洞説と呼ばれる⁶⁾が、生長の統一的理解に有効と考えられる。これまでにこの生長機構の実証を種々の方法により試みた⁷⁾⁸⁾が、著者らは微小部走査形X線分析装置による観察分析が非常に有効であり、その応用により球状黒鉛鑄鉄の生長機構を解明し得たと考える¹⁰⁾。現在、同じ概念に基づく研究を片状黒鉛鑄鉄の生長を対象に進めているが、球状黒鉛鑄鉄に比べると実験観察が著しく困難である¹¹⁾。

片状黒鉛鑄鉄の生長に関して最も重要な問題は、生長特性が加熱ふん囲気の影響により変化することである。生長は空气中及び一酸化炭素ふん囲気で著しく促進され¹²⁾、水素中では逆に抑制される¹³⁾。また、酸素には促進と抑制の二重作用がある¹⁴⁾と報告されている。このような加熱ふん囲気により鑄鉄の生長特性が変化する原因及びその機構の詳細は現在ほとんど不明である。

この報告は、片状黒鉛鑄鉄の生長が著しく促進される一酸化炭素ふん囲気における生長の原因が浸炭作用によることが以前から指摘されており、著者らも浸炭現象を確かめた¹⁵⁾ところから、さらにその機構を解明する目的で生長に伴う組織変化を微小部走査形X線分析装置により観察し、主として炭素の挙動を追跡しようとしたものである。その意図は一酸化炭素による浸炭と不可逆膨張の関係を確かめ、著者らの提唱した生長機構における炭素の拡散移動との類似を解析して、鑄鉄の生長に及ぼす加熱ふん囲気の影響の統一的理解に寄与することにある。

長岡金吾* 相馬 詢** 鈴木 叶***

2. 実験方法

実験に使用した片状黒鉛銑鉄は表1に示す化学成分のFC30級で、黒鉛はA形である。事前処理として、950℃ 4h-700℃ 4hの焼なましを施して基地をフェライト化した後、機械加工により直径5mm、長さ35mmの丸棒試験片を製作した。加熱実験には図1に示す立形熱膨張試験装置を用い、一酸化炭素ふん囲気及び 3×10^{-3} mmHgの真空中で行った。一酸化炭素は干酸に硫酸を滴下して発生させ、これを清浄化して25cc/minの割合で装置に送り込んだ。加熱・冷却による生熟熱サイクルは950~800℃ 37サイクル及び950~600℃ 15サイクルまでとした。合計加熱時間は等しく約1,050分で、平均の加熱・冷却速度は10℃/minである。

表1 片状黒鉛鑄鉄の化学組成(%)

T.C	G.C	C.C	Si	Mn	P	S
3.30	2.92	0.38	1.06	0.45	0.089	0.122

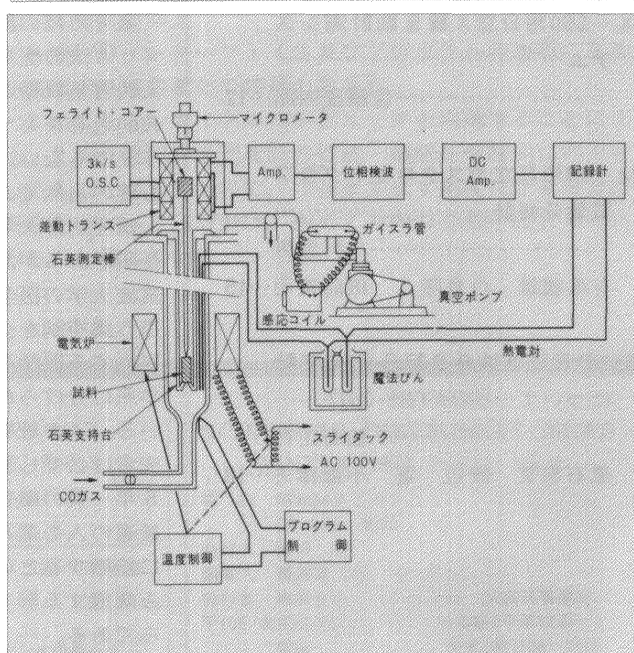


図 1 熱膨張計の概略図

* 北海道大学 工学部 教授, 工博

** 北海道大学 工学部

*** 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ

加熱実験による試験片の生長量、重量変化及び分析炭素量は表2に示すとおりである。これらの測定は、試験片が冷却した後に室温において行った。一酸化炭素ふん囲気では真空中に比べて著しい生長が生じ、重量が増加し炭素量にも増加が生じた。図2は熱膨張曲線の比較である。950～800℃の熱サイクルで特に著しい生長が生じた。したがって、一酸化炭素ふん囲気で生長した片状黒鉛鑄鉄には浸炭が起きたものと考えられる。また、比較のために、同じ条件で加熱したS15C鋼材の顕微鏡組織及び重量変化にも浸炭が確かめられた。

一酸化炭素ふん囲気加熱した鑄鉄の顕微鏡組織にも顕著な変化が観察されたが、それが特異であり解釈が困難であるところから、二次電子像による拡大観察を試み、さらに装備した波長分散形X線分光器による同じ位置の成分分析を行った。使用した装置は図3に示す日立微細部走査形X線分析装置(X-560)である。試料は試験片の中央断面図を鏡面に仕上げたもので、金蒸着を施して観察に用いた。一部については検鏡面上をナイタールで腐食した。

表2 1050分加熱後の生長量、重量変化量及び炭素量(室温)

ふん囲気	熱サイクル	生長量(%)	重量変化量(%)	炭素量(%)
真空中	950～600℃ 熱サイクル	1.60	+0.01	3.25
	950～800℃ 熱サイクル	0.45	-0.01	3.20
CO中	950～600℃ 熱サイクル	4.10	+2.23	3.85
	950～800℃ 熱サイクル	5.81	+2.15	4.03

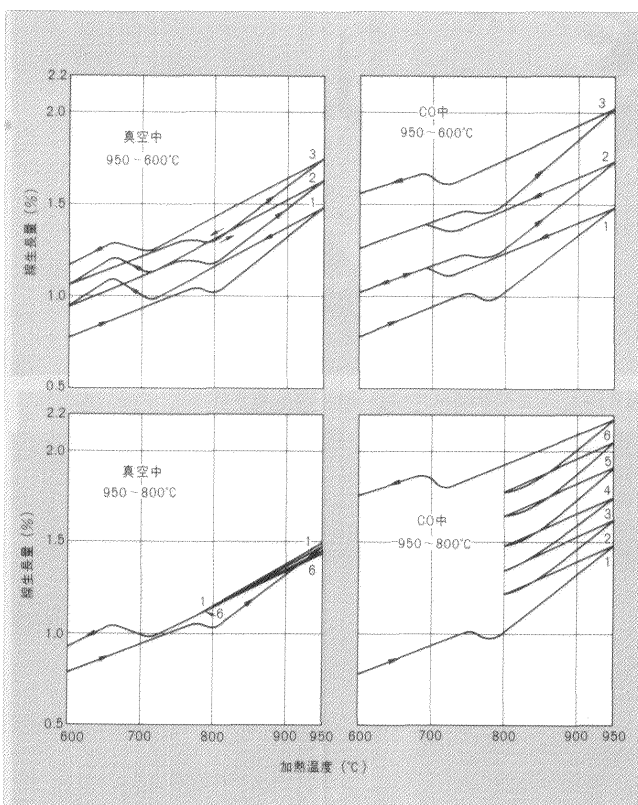


図2 片状黒鉛鑄鉄の熱膨張曲線

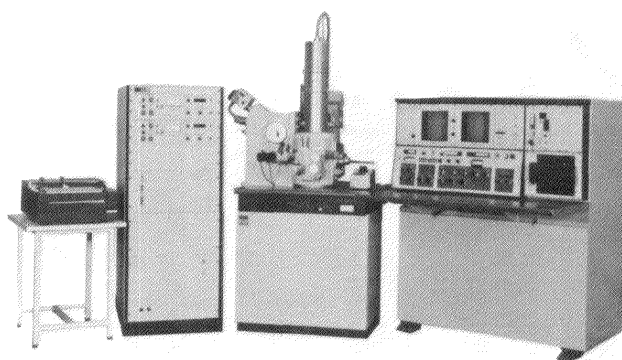


図3 X-560形日立微細部X線分析装置

3. 実験結果

図4は真空中で加熱し生長した試料の光学顕微鏡組織である。両温度域においての繰返し加熱により片状黒鉛に若干の肥大が認められるが、黒鉛片のその周囲に直接変態によるフェライトが発達し、パーライトの中に粒状の炭化物が存在する。このような組織は真空加熱による生長量の少ない場合の一般的組織変化であり、生長量の大きい950～600℃の熱サイクルでも顕微鏡組織に相異が認められない。

同じ熱サイクルで一酸化炭素ふん囲気加熱した場合の組織は図5に示すとおりである。いずれも真空中の加熱と組織が異なり、黒鉛片の輪郭に著しい凹凸が生じ、直接変態によるフェライトが認められない。基地は分解状のパーライトで炭化物が粗大でフェライトもかなり発達している。さらに生長の大きい950～800℃加熱による組織には基質に網状セメンタイトがやや太い白色相として観察されるが、その他に片状黒鉛から延びた線状の細い黒色組織が多数認められる。黒鉛片輪郭の変化及びセメンタイトの粒界析出は生長に伴う変化及び浸炭組織として理解できるが、黒鉛片付近の線状組織は特異である。また、一酸化炭素ふん囲気直接変態によるフェライトの生成が起こらない理由も明らかでない。

図6は一酸化炭素中で生長した片状黒鉛鑄鉄の組織に観察された線状組織の二次電子像で、観察面はエッチングしない鏡面である。片状黒鉛の周囲に微粒状の組織が分布する他、黒鉛から基地に延び、あるいは基地を横断する細く単純な線状組織が存在する。その一部を10,000倍に拡大した状態が図7である。線状組織の黒鉛に近い部分は太いが、その先端に偏平の短線状の黒色部とこれに一線をなして延びる黒点の分布が観察される。

このような線状組織を微細部走査形X線分析装置により二次電子像及び炭素、酸素及びケイ素の平面分析像として観察した結果が図8である。三差状の線状組織の二次電子像と同じ位置の成分分析により線状組織は炭素に無関係で、その位置に酸素とケイ素が濃化して存在することが知られた。すなわち、線状組織は黒鉛ではなく、その部分にケイ素酸化物が形成されている。ケイ素酸化物は黒鉛片の輪郭部及び黒鉛周辺の粒状相にも形成されていると思われる。



図4 (A) 真空中で1,050分加熱後の顕微鏡組織 950~600°C熱サイクル



図4 (B) 真空中で1,050分加熱後の顕微鏡組織 950~800°C熱サイクル

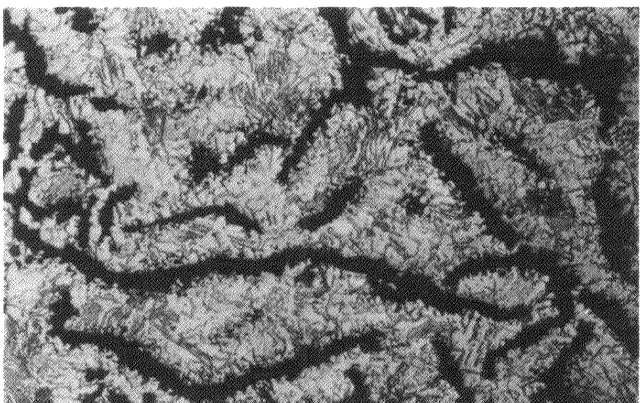


図5 (A) CO中で1,050分加熱後の顕微鏡組織 950~600°C熱サイクル

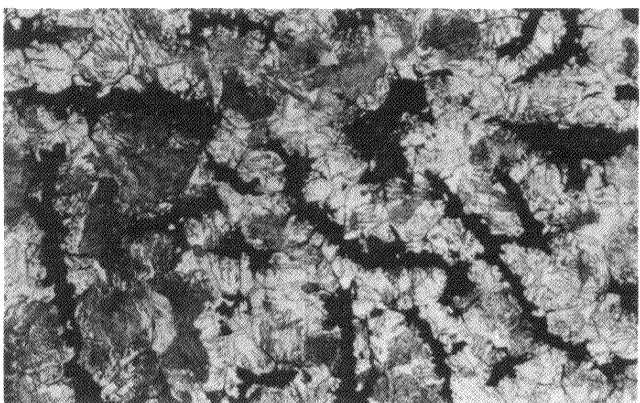


図5 (B) CO中で1,050分加熱後の顕微鏡組織 950~800°C熱サイクル

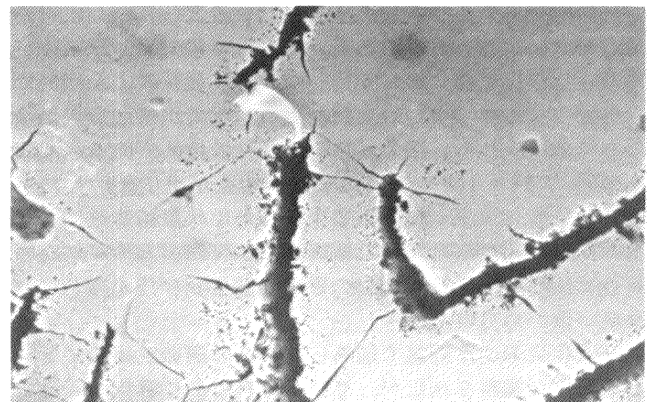


図6 二次電子像 950~800°C, 37回繰返し加熱・冷却

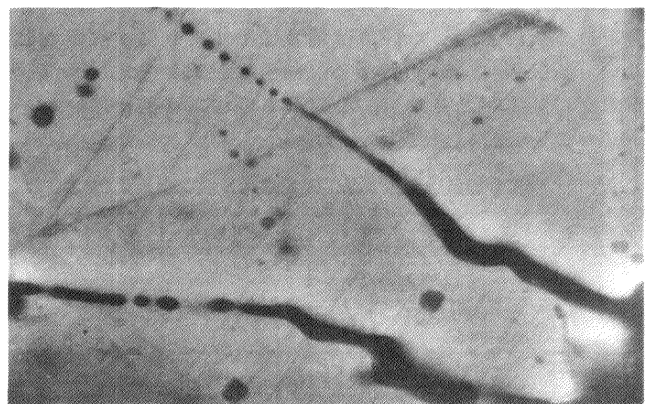


図7 線状組織の拡大観察

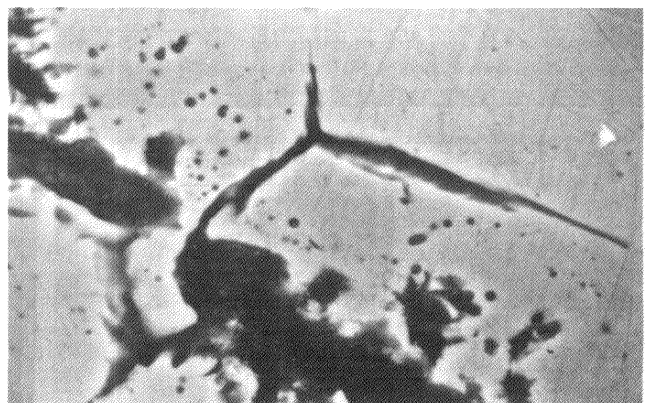


図8 (A) 三差線状組織のXMA分析 二次電子像

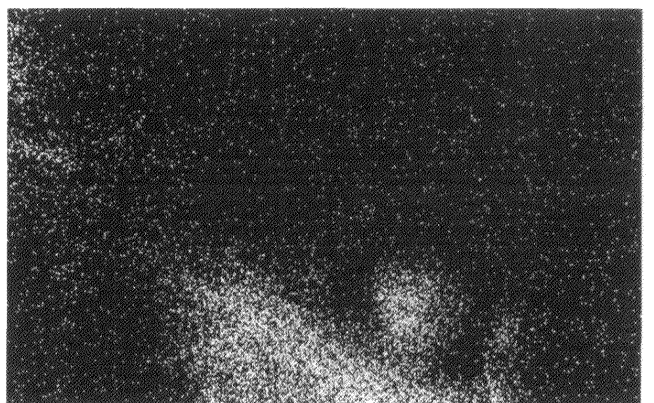


図8 (B) 三差線状組織のXMA分析 C-KX線像

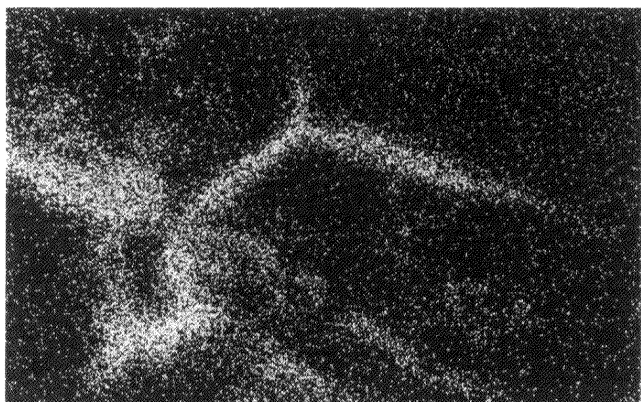
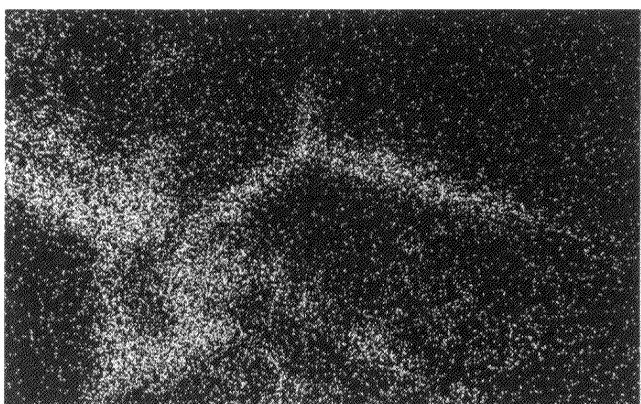
図8(C) 三差線状組織のXMA分析 Si-K α X線像

図8(D) 三差線状組織のXMA分析 O-K X線像

図9は片状黒鉛とその付近の二次電子像とX線分析結果である。炭素の分布とケイ素、酸素の分布の関係が明りようであり、黒鉛片輪郭の変化が炭素分布に一致するが、線状の部分はケイ素酸化物であり、線状組織に連なる塊状の部分には炭素が存在する。したがって、炭素の分布と線状組織が位置的に無関係ではない。

図10及び図11は二次電子像及び炭素、ケイ素の分布である。黒鉛片と線状組織及び粒状組織の性状と位置関係がよく現われている。図12は試料の検鏡面をエッチングした場合の二次電子像とケイ素、鉄のX線分析で基地のパライト組織と線状組織の位置関係を示すものである。

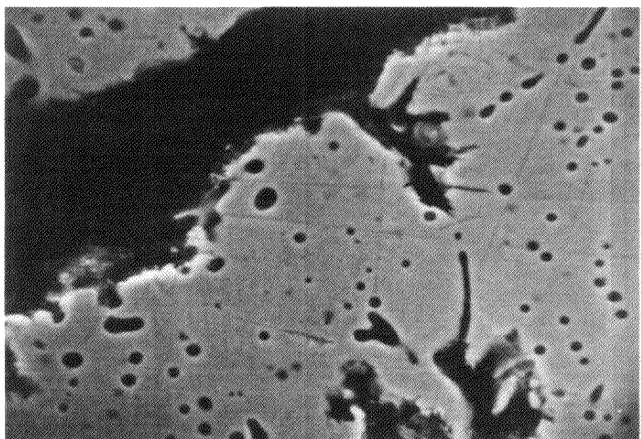


図9(A) 黒鉛周辺のXMA分析 二次電子像

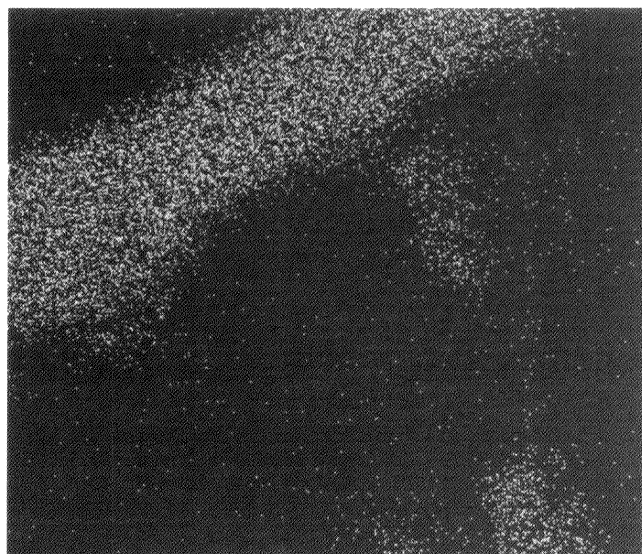


図9(B) 黒鉛周辺のXMA分析 C-K X線像

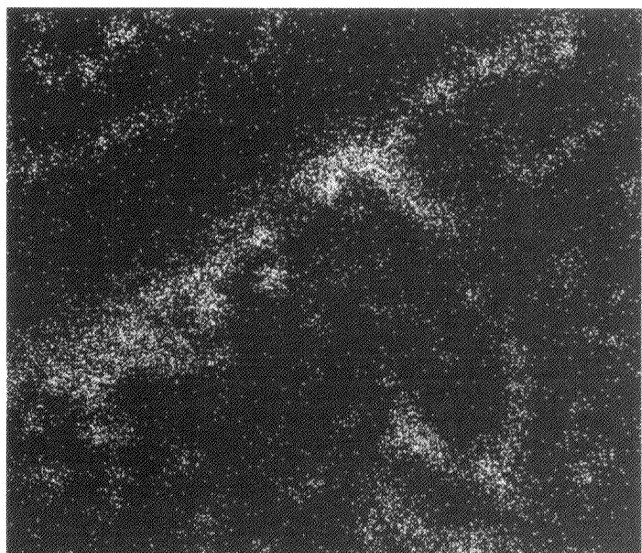
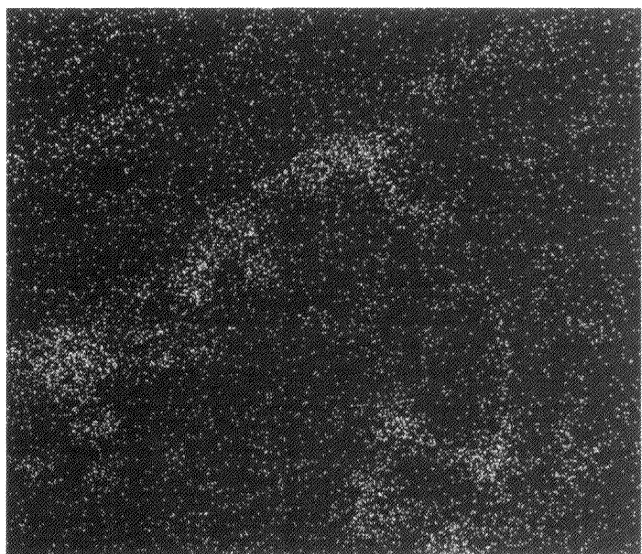
図9(C) 黒鉛周辺のXMA分析 Si-K α X線像

図9(D) 黒鉛周辺のXMA分析 O-K X線像

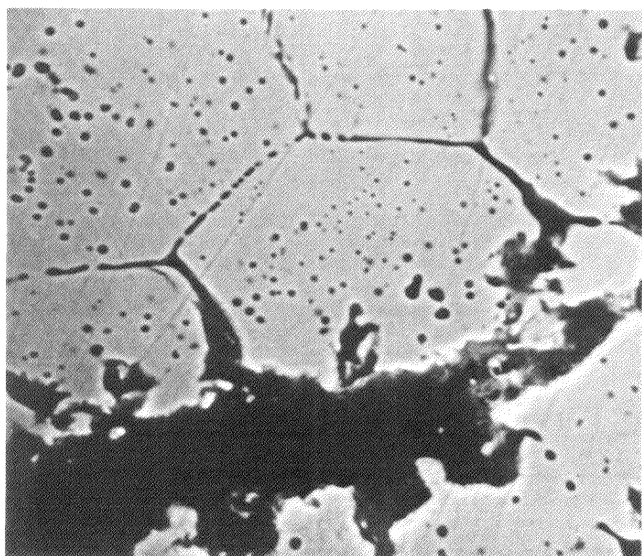


図10(A) 黒鉛片周辺のXMA分析 二次電子像

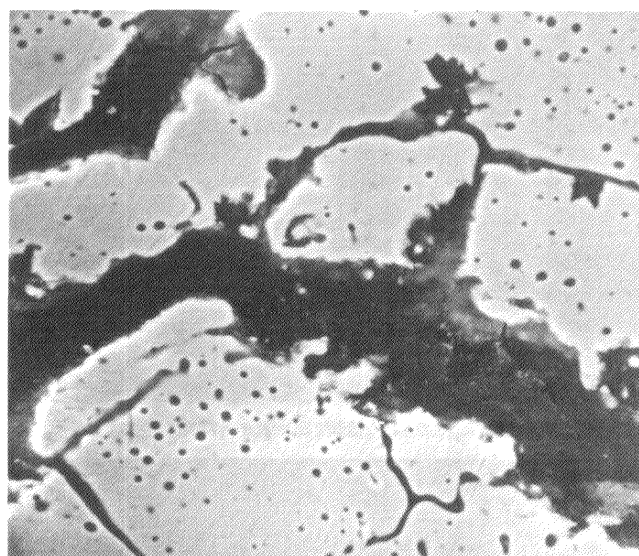


図11(A) 黒鉛片周辺のXMA分析 二次電子像

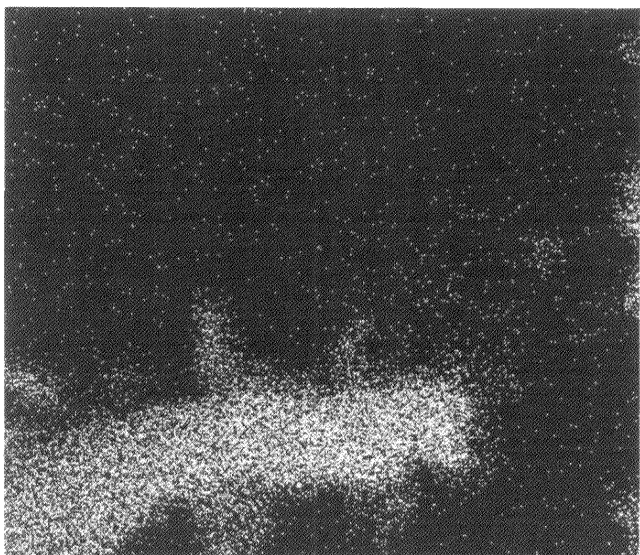


図10(B) 黒鉛片周辺のXMA分析 C-K X線像

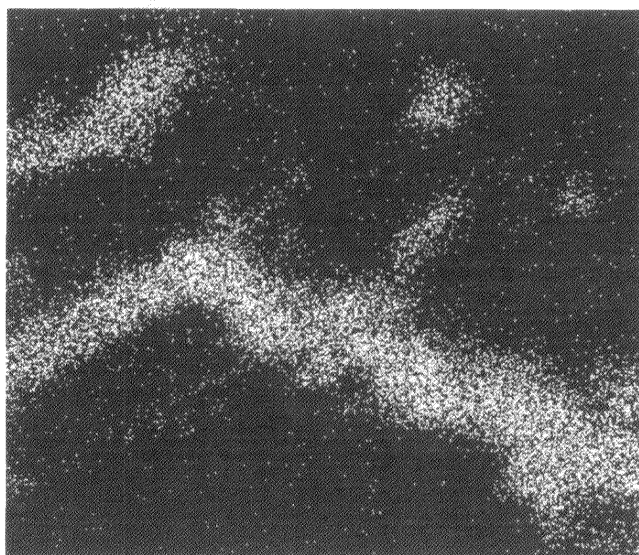


図11(B) 黒鉛片周辺のXMA分析 C-K X線像

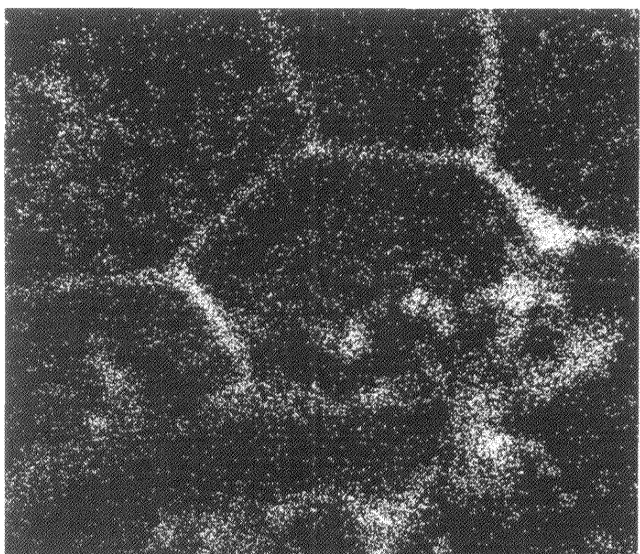


図10(C) 黒鉛片周辺のXMA分析 Si-K α X線像

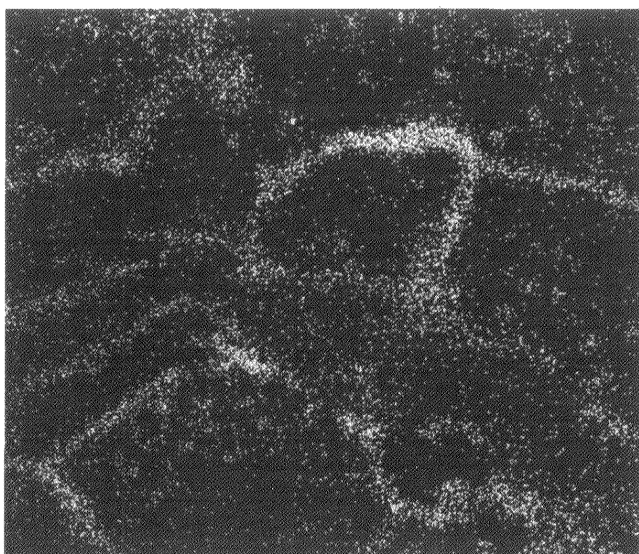


図11(C) 黒鉛片周辺のXMA分析 Si-K α X線像

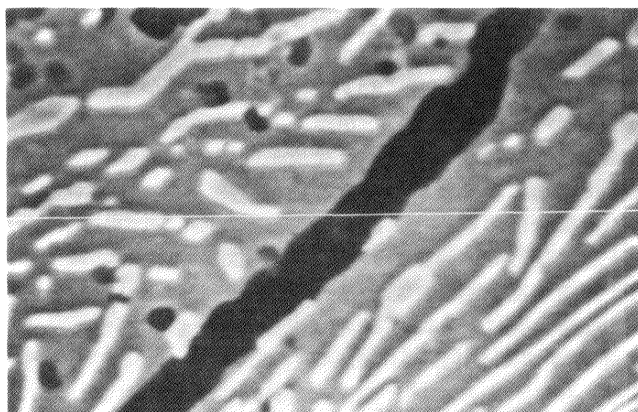


図12(A) 線状組織のXMA分析 二次電子像

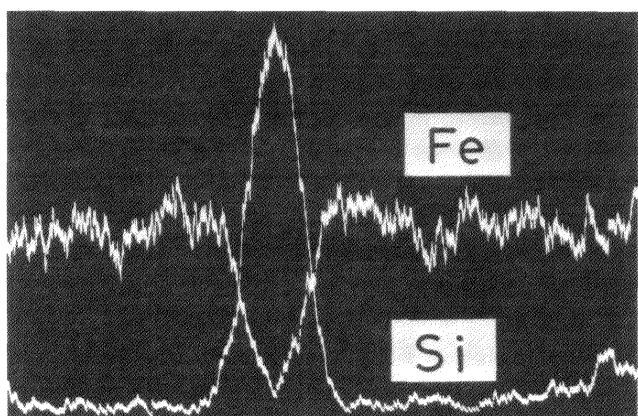


図12(B) 線状組織のXMA分析 (Si, Fe の分布)

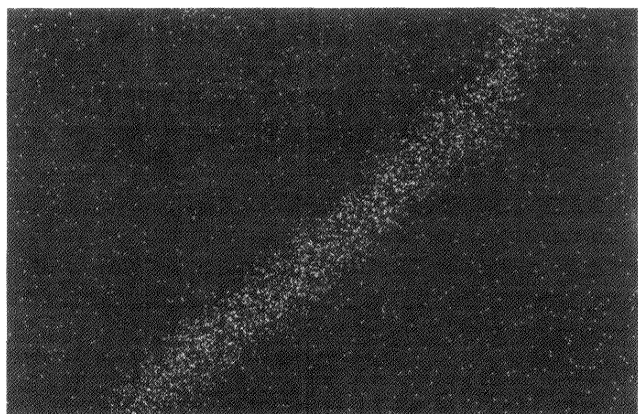


図12(C) 線状組織のXMA分析 Si-Kα X線像

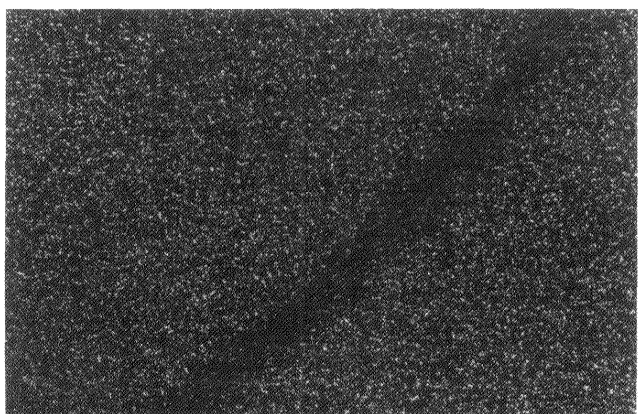


図12(D) 線状組織のXMA分析 Fe-Kα X線像

4. 考 察

一酸化炭素ふん囲気における加熱により著しい生長の生じた片状黒鉛鑄鉄の光学顕微鏡組織の変化として注目された黒鉛から基地に延びた線状組織について、走査電顕による観察とX線分析を行った。この線状組織はエッチングをしない状態で観察され、黒鉛に連続するところから、粒界における黒鉛化によるものと予想した。これは著者らの提唱する黒鉛不可逆移動に従って容易に推論できる変化である。また、線状組織に連なる基地内の部分に黒鉛が再分布し(図11)不可逆膨張の原因になると考えられた。しかし、X線分析の結果、このような予想に反して、線状組織に炭素が存在せずケイ素酸化物が形成されていることを明らかにした。また、一酸化炭素中で生長した鑄鉄の黒鉛片の輪郭及び黒鉛周辺に分布する粒状相も酸化であり、ケイ素の濃化が確かめられた。これらの結果は片状黒鉛に沿う内部酸化の侵入を証明するものであり、この事実を肯定するならば、基地に直接変態によるフェライトが生成しないことも、空気中の加熱による変化と同様に酸化の影響と考えることができる。

しかし、還元性ふん囲気である一酸化炭素中での加熱により化学分析では浸炭を表わす炭素量の増加が得られ、粒界セメントライトの析出からも浸炭現象が認められたにもかかわらず、X線分析による結果は鑄鉄内部に起こる酸化を示し、ケイ素の移動については問題は残るが、その優先的酸化を明確にしたことはきわめて重大である。特にこの研究の目的が著者らによる生長機構の実証を意図したものであり、その意味では逆に酸化説を導入しなければならないことにもなる。したがって、このような事実に対して本研究は改めてその出发点から再検討し、計画し直さなければならないといえる。すなわち、少なくとも、繰返し加熱の初期ないし生長量の小さい試料についての二次電子像とX線分析による追跡を試みるべきである。しかし、本稿において多少の推論が許されるとすれば、著者らの立場からの解釈とその意義について若干の議論を進めることが可能であり、今後の研究のために有意義であろう。

著者らは図6その他に観察された黒鉛片から基質に延びた線状組織を基質に生じた割れと考える。特に図7に示された線状組織の先端に見られる黒点の連続は、高温破壊の形式として知られる粒界キャビテーションに類似しビーズ状の分布から扁平状に発達する様相が表われているところから、高温破壊であると判断した。しかし、これは従来の報告されている空ほう形粒界キャビテーションと異なるものであり、これを新しい機構による破壊と考える。したがって、これを別に報告した¹⁷⁾が、本研究では、現象的に一酸化炭素ふん囲気における加熱により黒鉛の周辺基地に割れが発生すると考えるにとどめる。もちろん、基地における割れの発生は浸炭および生長に起因し黒鉛部分の膨張がその原因である。

一酸化炭素ふん囲気における著しい体積増加は、黒鉛片に沿って侵入したガスが基地の金属質に接して酸化と炭素の析出及びその基地への拡散が並行的に起こると考えるならば、炭素の沈殿は内部的膨張により基地を拡張する。そのために基地に割れ(高温キャビテーション形)が生じ、



図13 CO中で 950°C 1,050分 恒温加熱後の顕微鏡組織

新しい金属はまず酸化するであろう。一方、これに伴う黒鉛の沈殿が新たに基地を拡張し割れを拡大する。以上のように仮定すれば、線状組織の割れの発生を解釈することができる。これは加熱・冷却のない場合に生ずる膨張であり、一酸化炭素中では恒温加熱により膨張することが知られている。また、加熱・冷却が繰返される場合には、基地における炭素溶解度の変化、したがって黒鉛の溶解と析出が起こり、再分布と空孔化による不可逆膨張が起こる。一方、一酸化炭素による酸化、浸炭における温度変化の影響は反応速度、ふん囲気ガス組成の平衡値の変化などである。これがどのように関与するかは明らかでないが、空げきにおける炭素の沈殿の増加は生長による空孔化により基地の割れに対しては応力を緩和するものと思われる。図13は950°Cに恒温加熱した場合の光学顕微鏡組織である。加熱中に恒温で膨張し生長量が1,050分の加熱で2.22%の生長量で繰返し加熱より少ないが、線状組織の出現は極めて顕著である。

このように一酸化炭素ふん囲気の加熱に対して黒鉛の沈殿による基地の割れを考えるならば、割れの空げきは新たな酸化の起こる位置であると同時にその一部はその後の炭素の沈殿個所になる。X線分析による炭素分析と割れの関係はこれを表わすものと考えられる(図11その他)。このような微小部における炭素の沈殿はさらに割れの拡大をもたらす、酸化と黒鉛化を継続する原因になるであろう。

片状黒鉛鑄鉄の生長機構として著者や炭素の拡散に注目したが、一酸化炭素ふん囲気では酸化現象ばかりでなく、亀裂の発生さえも考えなければならないことを知った。これらの関係については今後の研究によらなければならないが、これは二酸化炭素中の生長に関してすでに報告した結果(18)(19)とも関連して、さらに空気中の生長現象を解明する有力な事実といえる。

5. 結 言

一酸化炭素ふん囲気で生ずる片状黒鉛鑄鉄の生長が特にオーステナイト域で著しく、炭素量の増加等から浸炭に起因すると考えられた。したがって、光学顕微鏡に現われた組織変化は著者らの主張する浸炭と同じ炭素の拡散に基づく生長機構により理解し得ると思われた。これを確かめる目的で微小部の観察とX線分析を行ったが、その結果は全く予想に反して、鑄鉄の内部酸化を実証し、さらに基地の線状組織が高温割れであろうという観察が得られた。このような新知見に対して本研究は新たに組み直すべきであるが、走査電顕XMA(SEM/XMA融合機)の威力に敬意を表するとともに、得られた貴重な資料を埋没するには忍びないところから、本稿として公表することにした。実験結果に対する考察は粗ろうのそしりを免がれないが、参考にする次第である。もちろん著者らの主張する黒鉛不可逆移動の機構が生長の大筋を支配すると考えることには変りがないけれども、加熱ふん囲気の影響について酸化説、さらに亀裂説をも考慮すべきことが教えられた意義はまことに大きい。ここにむしろ鑄鉄の生長機構の総合的な理解への新たな糸口が与えられたと考える。鑄鉄の生長の研究における菊田多利男先生の偉大な業績をしのび、御指導に深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) Outerbridge, A. E., : Trans. A. I. M. E., 35 (1905), 223
- 2) Rugan, H. F., & Carpenter, H. C. H., : Journ. Iron & Steel Inst., (1909), P.229
- 3) Benedicks, C., & Löfquist, H., : Journ. Iron & Steel Inst., (1927), P.115
- 4) 大河内, 佐藤: 東大工紀要, 13 (1920), 3, 2
- 5) Nagaoka, K., : AFS Metals Research Journal, (1969), 9, P.145
- 6) Friedrich Riedel : Praktische Metallographie, VI (1968), 495
- 7) 長岡, 萩原: 鉄と鋼, 53 (1967), No.2, 131
- 8) 長岡, 相馬, 金山: 北海道大学工学部研究報告, (1968), 48, 233
- 9) 相馬, 長岡: 鑄物, 43 (1971), No.2, 108
- 10) 長岡, 相馬: 鑄物, 49 (1977), No.12, 26
- 11) 相馬, 長岡: 鑄物北海道支部会報, (1975), 45, 34
- 12) 相馬, 長岡, 上戸: 鉄と鋼, 55 (1969), No.11, 267
- 13) Pearson C. E. : Carnegie Scholarship Memoirs Iron & Steel Inst., 15 (1926), 281
- 14) Grant, J. W., : Foundry Trade Journal, (1953), Sept., 10, 281
- 15) 相馬, 長岡: 鑄物, 47 (1975), No.3, 15
- 16) 相馬, 長岡: 鑄物, 46 (1974), No.4, 106
- 17) 長岡, 野口, 相馬, 鈴木: 日本金属学会誌, 42 (1978), No.8, 821
- 18) 相馬, 長岡: 鑄物, 44 (1972), No.4, 54
- 19) 相馬, 長岡: 日立テクニカルデータ, (1974), SEM Sheet No.8, P.4



701A形 日立システム光度計による血清遊離コレステロールならびに 総コレステロールの迅速逐次定量法

上 杉 四 郎* 金 岡 祥 美** 小 原 俊 隆**

1. はじめに

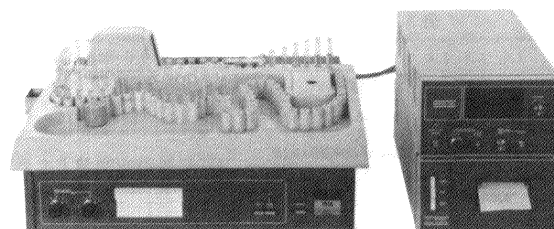
機器分析の発展によって臨床化学検査機器は最近、長足の進歩を遂げた。一般に、臨床検査機器というと研究用分析機器に比べて、一桁精度の落ちたものとの印象が深かったが、現今に見る臨床化学検査機器は研究用としても十分に使用に耐えるものが増加してきている。しかも、これらの検査機器はルーチン使用の建前から、操作性の簡略化、部分的自動化、もしくは検体サンプリングから濃度表示までを完全に自動化したものも多くなっている。日立 701A形システム光度計（以下701Aという）は、測光段階から濃度表示までの比色定量を自動化したもので、部分的自動化分光光度計である。

現在、検査検体の増加に対処する道は、分析原理の新しい開発と技術的な簡略化ならびに完全自動化である。完全自動化機器となると、省力化は望めるが、購入価格が高く、この原価償却には時間がかかるので、ある程度の収益規模をもってないと導入することはむずかしい。

ここで、比色分析の時間配分を一般的に考えてみると、反応段階に要する時間と測定段階で費やされる時間の2段階にあるが、最近の検査法は初めの反応段階が簡略化されているので、比色反応時間は短く、これに対して測光から濃度計算に消費される時間が大きい。701Aならこの時間帯を100検体/8 minの速度で通過完了させ、しかも2波長測光法を採用しているので、単波長測光法では困難であった試料も測定可能となる。2波長法の詳細は文献を参照されたい。

また、通常の比色分析においては、測光後、使用した試料は破棄される。たとえ、いかに丁寧に反応管に戻しても定量的に回収することは困難であり、ビベッティングの手間を必要とするが、全量回収は定量的にやはり困難である。シッパを使用した連続測定では、測定後の試料はすべて破棄槽に集められるので、部分的な定量回収さえ不可能である。

これに対し、701Aは市販されている試験管をそのまま測定セルとして使用するもので、反応段階より測光段階までを1本の試験管で果たし、測光段階で反応管から測光セルへの試料のトランファを必要としない。その他にも、この方法は次のような多くのメリットをもっている。①何回でも測定できる。②キャリオーバーがない。③定量的に試料が残っているから、逐次的に試薬を添加して、逐次反応を定量的に測定することができる。著者らは③の利点を生かした血清遊離コレステロールと総コレステロールの酵素化学的定量法を検討し、極めて迅速に血清コレステロールのエステル比を求めることができたので以下にご報告する。



701A形日立システム光度計

2. 基礎的検討

血清コレステロールの逐次定量に入る前に701Aの基礎的検討を行った。701Aの使用に当たって、ユーザー側に課せられていることは測光セルとしての試験管の吟味と試料の量である。これを怠ると、かなりのバラツキが測定データにのってくる。表1は手もちの4社の試験管を701Aに適用したときの精度を検討したものである。外径12mmクラスは100セルホルダ用であり、外径=15mmクラスは70セルホルダ用であるが、外径12.5mmも、15.5mmもそれぞれ使用できる。表1に示したように、12mmクラスより15mmクラスのほうが変動係数は小さく、また0.25mmのクリアランスの差がかなり精度に影響してくることがわかる。

試験管の吟味選択はやり過ぎるということはないが、試験管の単価の上昇は当然避けることはできない。表2は試験管の選択に伴う変動係数の減少とそれに応じた回収率ならびに単価の上昇率を示したものである。表2に示したように、C社の15.5mm試験管に関しては回収率を約9%に抑えるつもりなら、CV(変動指数)を0.15%前後に減少させることができるが、単価は約3倍近く高くなる。しかし、実質価格で単価約30円相当になるとしても、100本で約3,000円であり、角形ガラスセル1個分より安い。

表1に示したように、φ12クラスよりもφ15クラスのほうがバラツキは小さい。したがって、φ15クラスの試験管で測定したいが試料が3ml以下であるという問題が生ずる。カタログデータではφ12試験管使用のとき、必要量1.5ml以上としてあり、φ15試験管使用での最小必要量は3.0mlとしてある。表3はC社の12.5mm試験管と15.5mm試験管を

表1 試験管の精度

メーカ	外径(mm)	CV(%)	N
A	12.0	6.42	50
B	12.0	6.39	50
C	12.5	1.28	58
B	15.0	1.18	20
C	15.5	0.68	59
D	15.0	0.91	20

* Using solution : 10mg/dl. of $K_2Cr_2O_7$.

* 秋田大学医学部附属病院 中央検査部長

** 秋田大学医学部附属病院 中央検査部

表2 回収と単価と変動係数

回収(%)	100	76.3	55.9	37.3
CV (%)	0.67	0.43	0.29	0.15
単価(X)	1.00	1.31	1.79	2.68

*N=59

*C社の製品を使用した。

表3 測定試料の最小必要量(ml)

VOL.	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8
12.0mm	392	94	100	100	100	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15.5mm	—	—	—	183	96	100	100	102	103	103	101	100	100	99	102

*12mmはvol.=2mlで100にcalibrate

*15.5mmはvol.=3mlで100にcalibrate } したものを標準とした。

表4 701Aの安定性

測定回数(N)	1-5	6-10	Reset.	1-5
CV (%)	0.28	0.13		0.00

*1-10のCV=0.22

*測定開始は電源ONより30分後

*各回の測定間隔は約5分間で(一定値)ある。

使用したときの測定試料の最小必要量を求めたものである。実測データから、12.5mm試験管ならば1.4mlから測定可能とし、15.5mm試験管ならば2.0mlから測定可能である。

現今、測光における試料量は2ml以上であり、また、用手法での1回の検査検体の最適数は約50~60本となれば、測定データの精度上の観点からも15.5mmのC社の試験管が、4社の中では好ましいものであるといえる。著者らの検査部門ではC社の試験管を選択して使用している。

このように吟味した試験管を使用するのであるから、当然機器は安定した場所で使用すべきであろう。表4に機器の安定性を示した。このデータは機器701Aの電源をONしてより30分後に測定を開始したものであるが、初期の5回測定のCVは0.28であるが、それ以後の5回測定ではCVは約半分の0.13となり、その後の再調整後の5回測定値の変動はゼロを示した。したがって、電源をONにした後、約1時間はウォーミングアップの時間として確保すべきである。測光検体の処理能力からしても701Aの安定性は優れており、安定性を問題にすることは全くないと考えてよい。この高安定性は発色の時間経過をチェックするときにも有効である。

3. 遊離ならびに総コレステロールの逐次定量

従来、血清コレステロールの定量はリーベルマン反応法を代表とする純化学的方法によって行われてきた。しかし、近年になって、酵酵工業の飛躍的發展に伴い、種々の純化した酵素が容易に入手できるようになりその量産も可能となると、酵素の種々の利用法が開発された。血清コレステロールの酵素化学時定量法(以下「酵素法」という)はこの分野のトップを切ってルーチン化されたものである。これまで遊離コレステロールの定量はジギトニン処理という面倒なステップを踏まなければならなかったが、酵素法がキット化し、ルーチン化すると、遊離コレステロールの定量はむしろ簡単な種目の一つになってきた。

遊離コレステロールの定量目的は主としてコレステロー

ルのエステル比の算出にあり、そのために、他方では総コレステロールの測定をしなければならない。要するに、エステル比の算出には2回の測定を行うことになるわけである。著者らはこれらの2回の測定を前述したように701Aのメリット③を適用して1回の逐次測定で終らせるものである(以下これを「701A法」という)

(1) 実験材料と方法

測定検体は、患者血清ならびに市販管理血清のセラコール(General Diagnostics)、セラクリヤ-LP(日本商事)を使用した。SMA12/60による総コレステロールの測定は抽出によらないLieberman法を用いた。ジギトニン法による遊離コレステロールは和光純薬のキットに従った。用手法による遊離コレステロールならびに総コレステロールの酵素化学的定量は協和酵酵のFCキット、TC-5キットをそれぞれ用いた。701A法による遊離コレステロールと総コレステロールは次のような方法で行った。

試薬調製:

試薬Iは協和酵酵のFCキットと同様に調製したものであり、試薬IIはTC-5キットの試薬を試薬Bで100mlに調製したもので、用手法に用いるより3倍濃度が高い。

測定方法:

検体血清0.05mlに試薬Iを3ml加えてよく混和し、指示条件に従って放置させた後、701Aで定量する(遊離コレステロール定量)。次に試薬IIを各1mlずつ添加し、指示条件について放置したのちに再び701Aで定量(総コレステロール定量)する。

測定波長は $\lambda_1=570\text{nm}$, $\lambda_2=505\text{nm}$ である。

(2) 時間経過と定量値

室温放置での1例を図1に示した。終点に達する時間は約12分でそれ以後の定量値は一定する。37°C恒温放置での一例を図2に示した。終点へのラグ相はなく、加温を終えた時点で定量値は一定になる。それぞれの終点における各定量値は用いた市販管理血清(標準管理血清)の酵素法(用手法)における平均値表示値と極めてよく一致した。

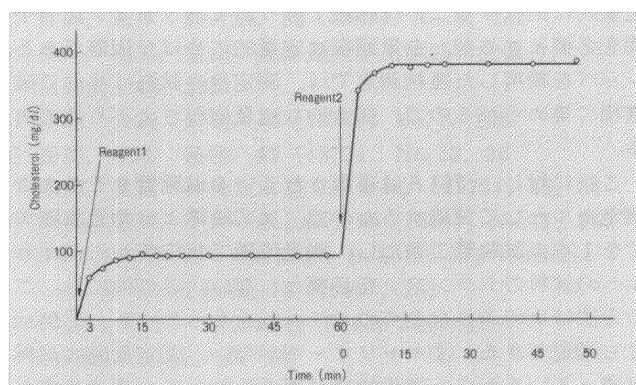


図1 室温放置でのコレステロール濃度の時間経過

(3) 他法との相関

701A法と他法との相関を検討するとともに非酵素法(和光キット法, SMA12/60法)と酵素法用手法との相関も併せて検討し、参考に供した。酵素法である用手法と701A法は極めてよい相関を示した。エステル比での両者の相関は若干低下気味であるが、用手法の場合はサンプリングを

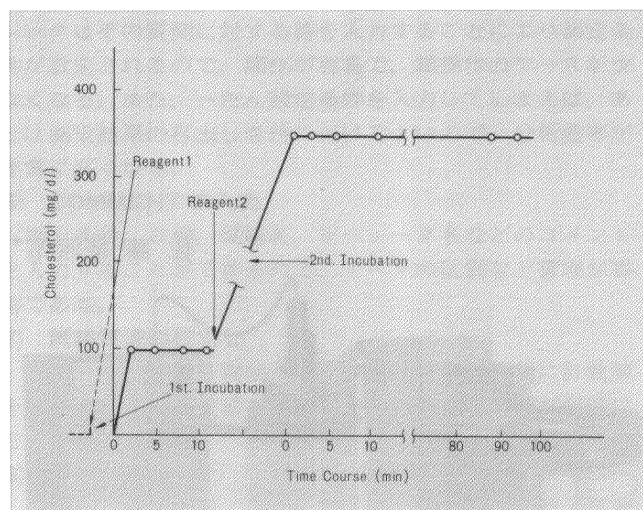


図2 37°C恒温放置でのコレステロール濃度の時間経過

2度行うことと検体血清が正常値付近のためであると考えられる。

表5 701A法と他法との相関

Y	回帰式と相関係数	X
SMA12/60 Total-Chol.	$Y=0.77X+42.2$ $R=0.980$	用手法 Total-Chol.
WAKO-KIT Free-Chol.	$Y=0.93X+3.1$ $R=0.926$	用手法 Free-Chol.
701A法 Free-Chol.	$Y=0.89X+4.8$ $R=0.926$	WAKO-KIT Free-Chol.
701A法 Total-Chol.	$Y=1.30X-31.6$ $R=0.982$	SMA12/60 Total-Chol.
701A法 Free-Chol.	$Y=0.97X+0.5$ $R=0.991$	用手法 Free-Chol.
701A法 Total-Chol.	$Y=1.04X+16.6$ $R=0.996$	用手法 Total-Chol.
701A法 Ester ratio.	$Y=0.73X+23.4$ $R=0.964$	用手法 Ester ratio.

*Total-Chol.=Total cholesterol

*Free-Chol.=Free cholesterol

*701A法と用手法はEnzymatic methodである。

(4) 考察とまとめ

試験管の吟味において、CVが0.15%に減少した場合でも約40%回収できることはむしろ驚異に値する。また、φ15クラス用のセルホルダを使用する場合、3mlを最小必要量としているが、表3からも2mlで測定可能となっているから、カタログ、データなどを変えるべきである。

酵素を使ってある物質を定量することを一般に酵素法と呼んでいる。酵素法の特徴は、酵素作用の特異性を利用し

て混在成分から特定の酵素の基質となり得るものを定量することである。これは分離操作の省略化や直接定量法へと発展してきた。701A法も酵素作用の基質特異性を利用したもので、Cholesterol oxidaseとCholesterol esteraseの2つの酵素に、発色反応を組合せて血清遊離コレステロールと総コレステロールを逐次定量するものである。逐次定量のステップは次のとおりである。

Cholesterol oxidase (試薬Ⅰ)

遊離コレステロール → Δ^4 コレステノン + H_2O_2 (1)

Cholesterol esterase (試薬Ⅱ)

総コレステロール → 遊離コレステロール + 脂肪酸(2)

$H_2O_2 + 4$ - Aminoantipyrin + phenol $\xrightarrow{\text{Peroxidase}}$ 赤色キノン(3)

↓
比色定量

Cholesterol oxidase(試薬Ⅰ)を加えることによって反応(1)が進み、反応(3)がカップルして終末点では赤色キノンとして比色定量する。ここで遊離コレステロールは定量されてすべて Δ^4 コレステノンに変換する。次に、試薬Ⅱを(Cholesterol esteraseを含む)添加することによってEster形コレステロールは遊離形コレステロールとなり、さらに既に存在するCholesterol oxidaseによって Δ^4 コレステノンと H_2O_2 が生成するが、反応(3)によって終末点では赤色キノンとして比色定量される。しかし、2段階目で生成された赤色キノンは前段階で生成された遊離コレステロールに基づく赤色キノンとのTotalとして比色定量することになるので、すなわち、総コレステロールを定量したことになる。

このような酵素による逐次定量はMichalらによって解糖系の種々の基質を定量した報告があり、原理的に全く新しい方法ではないが、Michalらの報告はSingle cuvetteでの実験で、著者らのルーチン化した多数検体測定の実験ではない。このような逐次定量のルーチン化は701Aの存在によってはじめて可能になったといえるかも知れない。

今回の検討では、すべて市販されている試薬を使用した。第2ステップの総コレステロールの測定はCholesterol esteraseだけでよいので、用いたTC-5からCholesterol oxidaseを省略した試薬が市販されると便利である。その分だけの当然コストは安くなるわけであるから、経済性にも701A法は優れていることになる。しかし、701A法の利点は経済性ばかりでなく、同一サンプリング試料で遊離と総コレステロールを定量するから、エステル比を最も理想的条件で最も高い精度で測定する方法を提供したことである。

現在、ビリルビンの直接形と総量測定に701Aを適用し良好な結果を得ているが、他の機会に発表する予定である。また、多成分の逐次定量も検討中である。なお、701形としての一般的使用例に、奥田らの報告がある。

■参考文献

- 1) 大西ら：2波長分光光度計特集, The Hitachi S.I. News (1968) 11.5
- 2) Michal, Möllering, Grube: Enzymol. Biol. chem. 9.154 (1968)
- 3) 奥田ら：2波長測光法の臨床検査への適用—701形日立システム光度計について—
The Hitachi S.I. News (1975) 18.1

解 説

X-560用 日立X線自動計測システム

佐藤 征四郎*

このシステムは、X-560形日立微小部走査X線分析装置(以下「X-560形」という)用として開発したX線自動計測システムである。

X-560形に使用した日立X線自動計測システムは、試料の微小部に電子ビームを照射したとき、試料から発生するX線をX線分光器により計測し、試料の元素分析などを行うもので、その応用分野は金属、鉱物などの材料関係、エレクトロニクス、半導体方面の物性研究、あるいは医学、生物まで、幅広く利用され、近年ますますその重要性が高まっている。

このシステムは、X線分光器の制御、X線の計測及び定量補正計算のためのデータ打出しなどをマイクロコンピュータを導入して自動化し、さらに各種の新機能を付加することにより、分析能率を飛躍的に向上させることができる。

1. 日立X線自動計測システムの構成

このシステムは次の各部より構成されている。

- マイクロコンピュータユニット
- コントロールパネルユニット
- データタイプライタ (タイピュタ M510形)
- パルスモータ駆動ユニット
- 分光器駆動用パルスモータ

2. ブロックダイアグラム

図2に日立X線自動計測システムをX-560形に装着した場合のブロックダイアグラムを示す。

3. 特 長

日立X線自動計測システムは、次のような数多くの特長を備えている。

(1) 自動波長校正機能

最初に電源をONにしたとき、分光器が所定の位置(LONG LIMIT)まで移動し、バックラッシュの補正、波長値の設定などの初期設定が自動的に行われる。

(2) 自動波長表示及びマーカ間隔切換機能

分光器が同じ位置にあっても使用する結晶によって波長が異なるが、このシステムは、使用する結晶の種類をCRYSTALスイッチで設定しておくことにより、その結晶に応じた波長に自動的に校正される。

また、レコーダのマーカ間隔も結晶により次のように切換わるので、常に見やすい間隔が保たれる。

LIF : 0.01 オングストローム

PET, ADP, RAP, KAP

: 0.1 オングストローム

MYR, STE, LIG

: 1 オングストローム

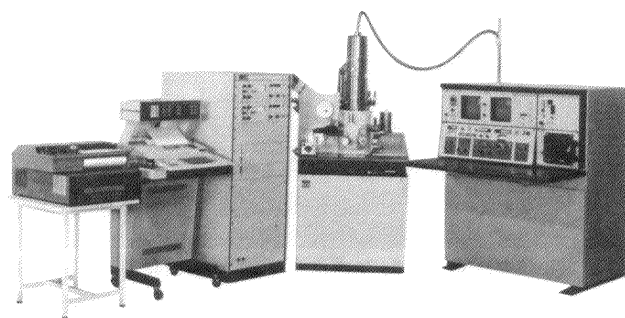


図1 日立X線自動計測システムを装備したX-560形日立微小部走査X線分析装置(定量計測システムはオプション)

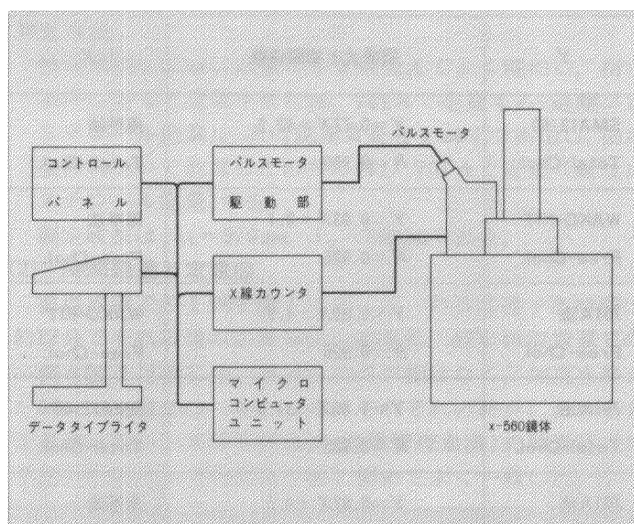


図2 日立X線自動計測システムをX-560形日立微小部走査X線分析装置に装着した場合のブロックダイアグラム

(3) 自動停止機能

分光器の許容測定範囲を超えた設定波長をした場合、分光器が停止し測定を中断するので、誤ったデータを取込むことがない。

(4) 測定条件の自動入力

同一条件で繰返し測定を行う場合、その都度各種の測定条件を入力するのは手間がかかり、また測定点が多い場合には、誤った波長を入力する危険が多い。このような場合には、予めテープに測定条件をパンチしておき、これをデータタイプライタのテープリーダ部から入力することにより自動的に測定条件を設定することができるので、誤りなく、能率的に分析を行うことができる。

(5) 対話形式による測定条件の入力

測定波長の設定及びその他の測定条件は必要な入力項目が質問の形でデータタイプライタに打出されてくる。オペ

* 日立製作所 那珂工場 電子装置設計部



レータはその質問に対する答を入力することにより測定条件が設定されるので、操作が容易で、誤操作のケースが少なくなる。また、一たん設定条件を入力してしまえば、あとは測定結果の打出しを待つだけでよいので、分析能率が非常に高くなる。

(6) COMMENT の入力

測定条件、日付、試料名、オペレータ名などのコメントを入力することができるので、データの区別など管理が容易である。

(7) 試料電流の打出し

スケーラが計数を開始すると、指定時間計数後に計数値を打出されるが、このとき測定中の試料電流の値が同時に打出される。

(8) 繰返し測定

設定した測定条件で測定を終了した後、同一条件で再測定を行う場合、データタイプライタからのワンタッチ指令で実行することができる。

(9) 定量補正計算のためのデータ打出し

予め定量補正計算を行う旨の指令をデータタイプライタより入力しておけば、打出されたデータテープをそのままHITAC-10 IIを使用した定量補正計算システムにかけることにより、補正計算を行うことができる。

4. 操作モード

測定内容により、次の4つのモードを選択することができる。

- MANUALモード
- AUTO COUNTモード
- GONIO SETモード
- GONIO SCANモード

5. 操作モードの概略

(1) MANUALモード

操作パネルのMANUALスイッチにより、分光器を任意の方向へ駆動できる。

(2) AUTO COUNTモード

図3にAUTO COUNTモードのフローチャートを示す。

このフローチャートに基づき、AUTO COUNTの操作例を説明する。

次の測定条件をデータタイプライタから入力する。

- 定量補正計算用データ打出しの要否
 - サンプル番号及びビーム加速電圧
 - 測定波長
 - 原子番号
 - 試料の区別 (標準/未知の区別及びBACK/PEAKの区別)
- ただし、サンプル番号、ビーム加速電圧、原子番号及び試料の区別は、定量補正計算を行う場合のみ入力する。
- 計数回数 設定した波長位置でのスケーラの計数回数で、最高9回まで設定できる。
 - 連続測定の可否 設定した波長位置での測定を終わった後、自動的に次の設定波長に分光器を駆動し、連続測定を行うか、または、操作パネルの

STARTスイッチを押すことにより次の設定波長に駆動するかを選択する。

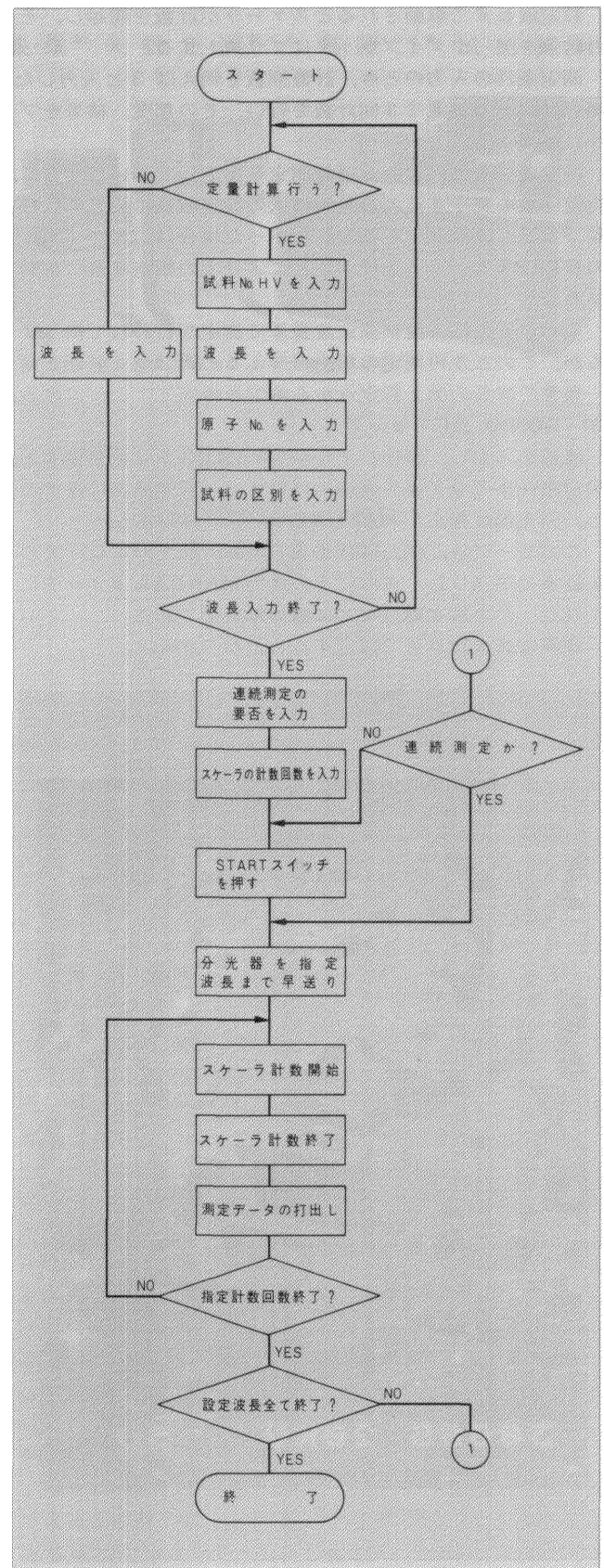


図3 AUTO COUNTモードのフローチャート



上記の測定条件を入力し、操作パネルのSTARTスイッチを押すと、設定波長まで分光器が高速で駆動される。

設定波長まで駆動されるとスケーラが計数を開始し、その結果をデータタイプライタにプリントする。

測定条件の入力のとき、計数回数を例えば3と入力した場合は、その位置で3回計数を行い、その都度、結果をプリントする。

測定条件入力のとき、連続測定を指定しておいた場合は、指定回数を終了すると自動的に次の設定波長に分光器は移動するが、連続測定を指定しなかった場合は、操作パネルのSTARTスイッチを押すことにより次の指定波長に移動する。

このようにして最終設定波長まで測定が行われて終了するが、このとき再測定の指令を与えると再び全く前回と同一条件で波長の第1設定点から測定を繰返すことができる。

(3) GONIO SETモード

波長を入力し、操作パネルのSTARTスイッチを押すと、設定波長まで分光器を高速で移動する。設定波長に達すると、分光器は停止しMANUALモードに移行する。

このモードは、例えば各元素の理論波長を設定し、その波長まで早送りし、さらにその点でMANUALスイッチによりピークを探す場合などに極めて有効である。

波長は最大16点まで設定することができる。

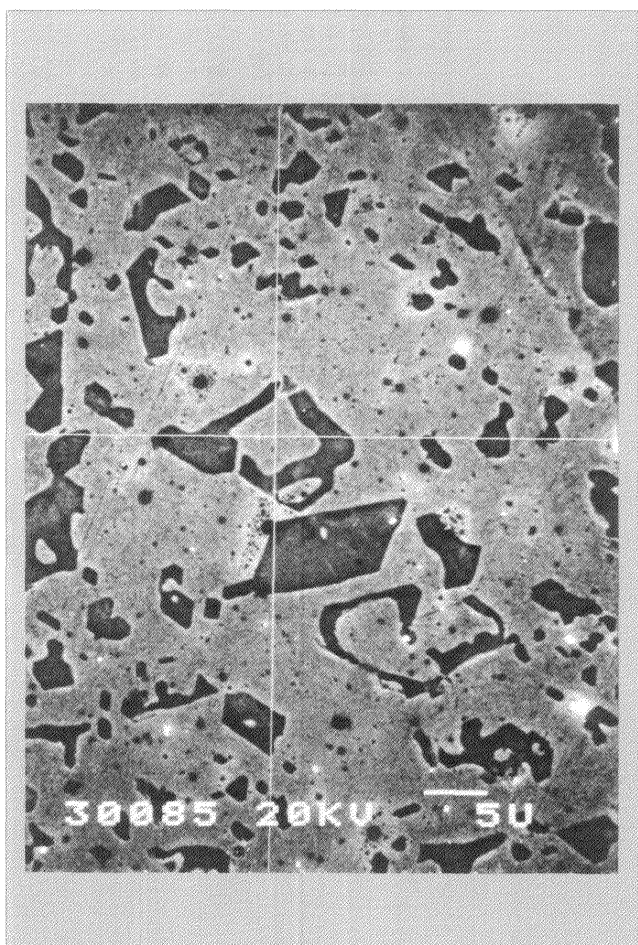


図4 鋳物の二次電子像

(4) GONIO SCANモード

2つの波長を1組として入力する。

波長入力終了後、STARTスイッチを押すと、第1設定点まで分光器を早送りし、続いて第2設定点まで操作パネルのSPEEDスイッチで設定したスピードで駆動される。

同様に、第3設定点まで早送りし、第4設定点までは指定スピードで駆動するといった動作を繰返し、最終設定波長まで連続して駆動される。

このモードは、例えば、ピークがあると思われる波長を中心としてその前後の波長を1組として入力しておくことにより、不必要な部分を早送りし、ピークの近くはスロースピードで移動させるので、レコーダにピークを描かせることができる。高速定性分析モードとして大へん便利である。波長は最大32点まで設定することができる。

1	20		
24	4	875	186
24	4	875	200
24	4	875	178
24	3	876	20283
24	3	876	20293
24	3	875	20417
28	4	875	456
28	4	874	476
28	4	873	458
28	3	869	39561
28	3	868	39557
28	3	865	39638
24	2	905	266
24	2	906	290
24	2	907	278
24	1	908	69204
24	1	908	69035
24	1	908	69085
28	2	811	555
28	2	812	524
28	2	812	526
28	1	812	67422
28	1	813	68230
28	1	813	67751

図5 データ例

6. 応用例

図4に鋳物の二次電子像を示す。

また、縦線及び横線が交差した点をAUTO COUNTモードで測定し、定量補正計算を行うためのデータをとった例を図5に示す。

M-70形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計

三村 忠男* 有馬 義雄* 矢野 正義* 白鳥 隆二* 田島 英司*

1. はじめに

ガスクロマトグラフ（以下「GC」という）と質量分析計（以下「MS」という）を直結したいわゆるGC-MS装置が製品化されて以来10数年が経過している。この間、新しいイオン化法、検出法とともに、装置の高性能化、多機能化が進み、一方、ルーチン分析用としての簡易形についても多くの製品が見られるようになり、今日では多くの分野で、GC-MS装置が高感度の定性、定量の手段として定着してきた。

M-70形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計（以下 M-70形という）は、 μ -CPU制御による多機能性と優れた操作性を備え、高感度測定が可能で、コストパフォーマンスにも優れた汎用GC-MS装置である。以下に、本分析計の特色についてその概要を紹介する。

2. 装置の概要

M-70形は外観写真に見るように、右側よりGCを含む本体分析部、マイクロコンピュータ内蔵の操作パネルをもつ制御部及び記録計部の3つのユニットから構成されている。

図1にM-70形に特に化学イオン化（以下「CI」という）装置を組込んだ構成の場合の機能系統を示す。

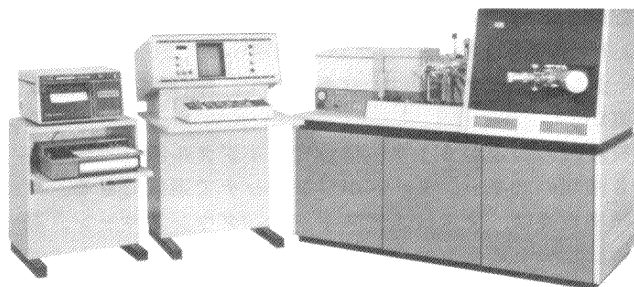
以下にCIモードにおける基本的動作原理及び装置の概要について述べる。

2.1 本体分析部（含・GC）

各種カラムが装着できる専用のGCが、キャリアガスの分離除去効率がよく、試料の熱分解、吸着の少ないガラス製1段ジェットセパレータを介してイオン源と直結されている。試料は、一般に、電子衝撃（以下「EI」という）によりイオン化される。CI測定は、反応ガス（例えば、イソブタン）を導入してイオン化室圧力を約1 Torrに保ち、EIにより反応ガスイオンを生成させ、その反応ガスイオンと試料との衝突反応により、試料をイオン化するもので、分析部を高真空に保つため、イオン化室は密閉構造となっている。M-70形のCI/EI共用イオン源は、CI、EI両測定モードに最適なコンダクタンスのイオン化室をもち、両モードの高速切換が可能である。また、イオン化室は単独に交換やクリーニングが容易な構造となっている。排気系はCI測定が可能な大容量差動排気系が標準装備されている。

導入系はインピームイオン化法が可能な直接試料導入系、液体試料やマスマーカー校正用試料のPFK導入系が標準装着され、また、CI用には3種類の反応ガスが同時に接続できる3系統反応ガス導入系がある。

一方、広い測定質量範囲を可能とする強力磁場をもつ分析磁場と高感度二次電子増倍管とイオン電流増幅器から成る検出系が精密可変スリットと共に装着されており、 m/e



M-70形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計

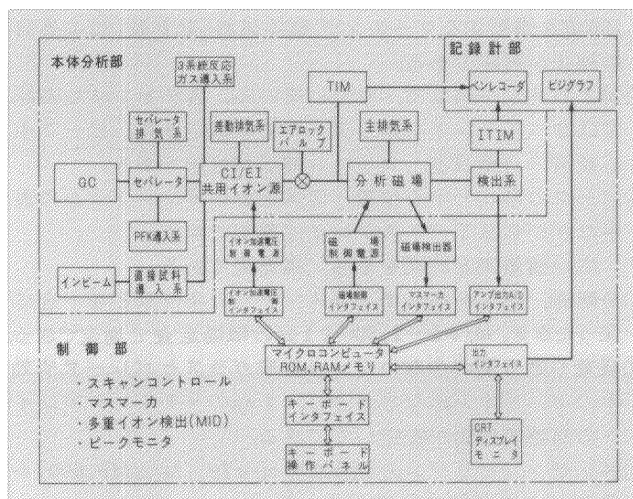


図1 M-70形の機能系統

1,500の常用測定範囲を可能にしている。CI測定には、反応ガスイオンを除いたクロマトグラが得られる積分形イオンモニター（ITIM）がCIモードにおける微量検出に有効である。

2.2 制御部

マイクロコンピュータを内蔵し、測定に必要なキーボード、つまみ類をパネルに集約している。制御部は主に、磁場設定、走査、マスマーカー、多重イオン検出（以下「MID」という）及びピークモニタの制御を多面的に行っている。磁場（質量数）設定、走査はホール素子で検出された磁場強度はマスマーカーインタフェースを介し、また検出系からのイオン電流はアンプ出力A/Dインタフェースを介し、それぞれ μ -CPUに送られてくる。一方、キーボード操作パネルに指示され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、この命令に従って分析計から送られてくる信号を分析、演算処理し、ROM、RAMメモリの内容に従って、磁場制御インタフェース、イオン加速電圧制御インタフェースを介して、イオン源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、出力インタフェースを介し、CRTディスプレイモニタにスペクトル像を表示したり、記録計へ信号を送り出したりする。

*日立製作所 那珂工場 電子装置設計部

2.3 記録計部

記録計部は、全イオンモニタ (TIM) 及び積分形イオンモニタ (ITIM) による GC のクロマトグラムを記録したり、検出系からのスペクトルの低速記録などを切換えて用いるペンレコーダと、高速のマススペクトル、MID 出力を記録するビジュグラフから構成される。

3. M-70形の特長

(1) コンピュータ制御により多機能で、操作性、信頼性が高い。

- ①質量数の設定が 0.1 マス単位でデジタル設定できる。
- ②8 種類のスキャンモードがワンタッチで選択できる。
- ③磁場走査は、マスリニアスキャン、ダウンスキャン、高速リビートスキャンなどマスマーカと共に再現性よく、高速 ($m/e 50 \sim 500$ をサイクルタイム 2 秒) である。
- ④マスマーカは ± 0.2 マス単位の高精度で表示する。特に 100 位を識別するマーキング、標準試料 (P F K) による自動補正が可能である。
- ⑤MID 測定が容易で、安定している。各チャンネルの設定はすべてテンキーよりデジタル設定され、ピーク中心位置の自動設定、ドリフト補正が可能である。
- ⑥ピークの形状と中心位置、マスフラグメントグラムの表示などが CRT ディスプレイで観測できる。

(2) 広い質量測定範囲をもち、高感度である。

- ①分解能、感度を損わず、マスマーカの条件などを一定に保ったまま、 $m/e 1 \sim 1,500$ を 1 回の磁場走査で測定できる。
- ②吸着や熱分解の少ないジェット形ガラスセパレータや効率のよいイオン源などにより、1 ng のメチルステアレイトの高感度検出が安定してできる。
- ③ベンゼン、ピリジンの混合液の $m/e 79$ ($M/\Delta M 9.600$) を分離する高分解能を備えている。

(3) クリーニングが容易な CI/EI 共用イオン源

- ①EI 専用イオン源と同じ高性能であり、イオン化室だけの保守ができる。
- ②CI/EI 両モードに最適なイオン源構造で、スリットなどの機構切換をせずに CI 測定が可能である。
- ③CI/EI の切換が反応ガスの導入、排気の高速操作 (2 秒で可能である)。
- ④反応ガス操作と連動してイオン源条件が設定されるので、CI/EI 両モード測定が安定して切換えられる。

(4) インビームイオン化装置が標準装備

気化しにくい試料や熱分解しやすい試料の測定に有効で、サンプルピペットを交換するだけで簡単に試料の導入ができる。

(5) データ処理システムとの組合せが容易

多重処理機能など豊富なソフト内容の 002 B 形データ処理装置と組み合わせることにより、高度な分析システムを構成することができる。

4. 主な仕様

① GC-MS 感度

メチルステアレート $1 \times 10^{-9} \text{g}$ を GC より注入し、 M^+ ($m/e 298$) を $S/N > 10$ で検出

② 分解能 $M/\Delta M 10,000$ 50% 谷, ($M/\Delta M 7,000$ 10% 谷)

③ 質量測定範囲 $m/e 1 \sim 1,500$, $2 \sim 3,000$ (2 段切換)

④ 走査モード

マスリニア、電流リニア (UP, DOWN, UP & DOWN, REPEATSCAN)

⑤ 走査速度

$4 \sim 1,024 \text{s/全域}$, 2 秒特殊, 10 段切換, 超低速モード付

⑥ マスマーカ

精度 ± 0.2 マスユニット

マーカ調整 自動及び手動

表示 5 桁 (小数点以下 1 桁)

⑦ 多重イオン検出 (MID)

チャンネル数 4

m/e 設定 デジタル (0.1 マスまで可)

選択質量数範囲 50%

ピーク中心自動チューニング付

5. 測定例

M-70 形による基本的な測定データ例を図 2 ~ 図 6 に示す。

図 2 GC-MS 高感度検出例

メチルステアレート ($m/e 298$) の 1 ng を GC に注入して得られるマススペクトル。

図 3 高分解能スペクトル

ベンゼン (C_6H_6) とピリジン (C_5H_5N) の混合液の $m/e 79$ のダブルレットピークの分離例である。このピークを分離するには、分解能が約 10,000 必要である。

図 4 CI スペクトル例

イソブタンを反応ガスとして、テトラテトラコンタン ($C_{44}H_{90}$, $m/e 618$) の CI スペクトル。鎖状炭化水素の特徴として、 $QM^+(M-1)$ が強調されている。

図 5 CI/EI の切換例

リビートスキャンにて EI モードでメチルステアレートを測定、GC ピークのトップにて反応ガス導入系の CI スイッチを ON にすると、直ちに反応ガスがイオン源に導入され、同時にイオン源の設定が CI モードに切換わり、瞬時に CI スペクトルが得られる。チャートは連続して送り出しているため、チャート長さより切換わり時間が確認でき、2 秒後には CI スペクトルが得られていることが示されている。

図 6 インビームイオン化測定例

インビームイオン化の有効例として、プリンヌクレオシドの一つであるイノシン ($C_{10}H_{12}N_4O_5$) のスペクトルを示す。EI 法では分子イオン ($m/e 268$) の測定はほとんど不可能であり、電界脱離 (FD) 法で測定されていたものである。分子イオンとともにフラグメントイオンの存在に特長がある。

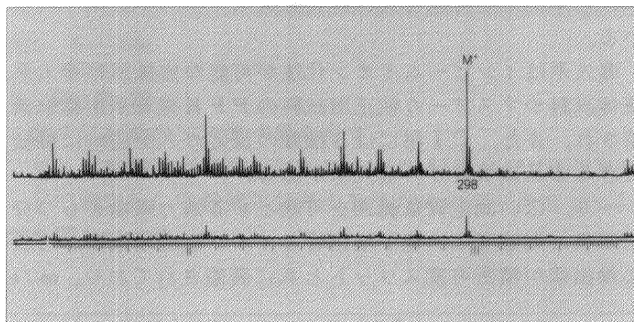


図 2 GC-MS 高感度検出例

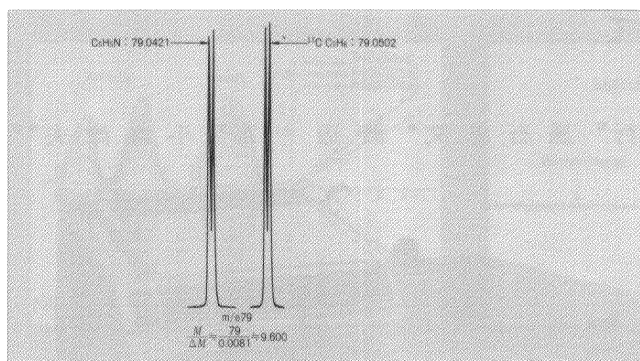


図3 高分解能スペクトル

6. おわりに

以上、コンピュータを内蔵したM-70形 日立ガスクロマトグラフ質量分析計について簡単に紹介した。この装置は外観写真に見られるように操作パネルが集約されており、排気系も含めて前面操作ができ、また、保守の容易さと標準装備の内容が充実していることが特長となっている。しかも、高感度、高分解能なので、広い測定質量範囲をもつ汎用GC/MSとして十二分にその期待に応える装置といえよう。

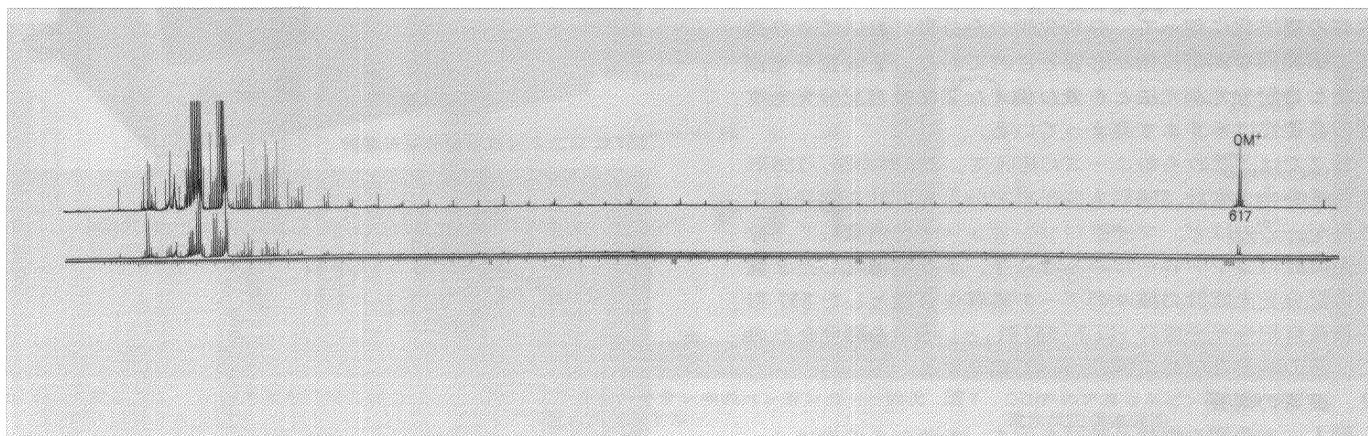


図4 CI スペクトル例

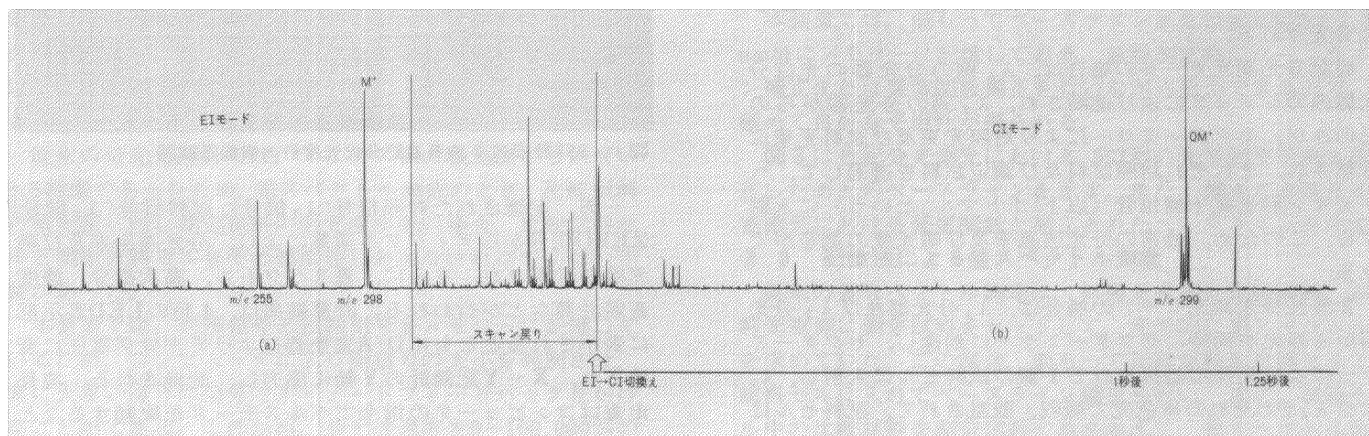


図5 CI/EIの切換例

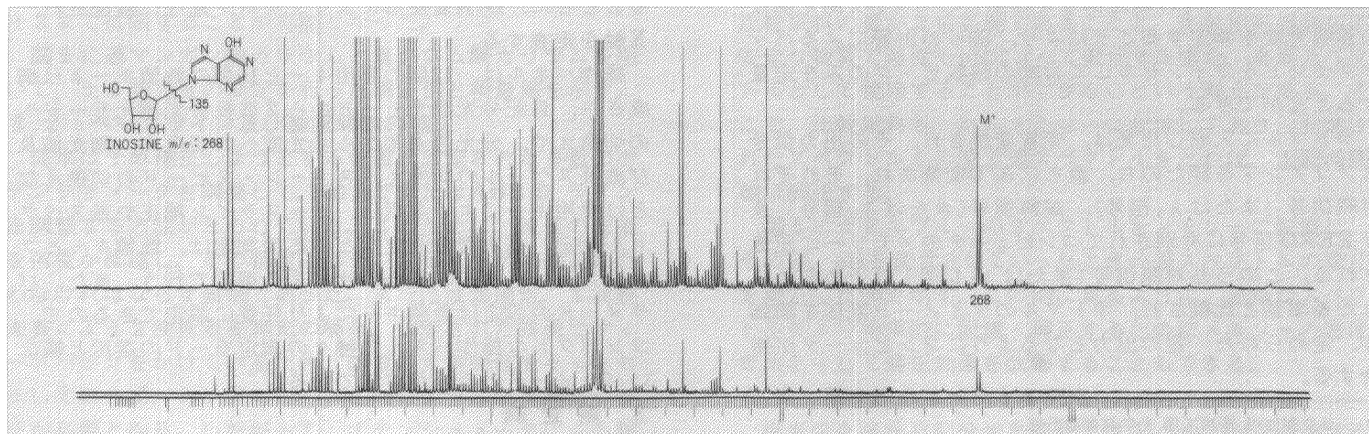


図6 インビームイオン化測定例



557形 日立2波長自記分光光度計について

仙石正行* 黒石忠文* 渡辺 寔* 小森律夫**

1. はじめに

混濁試料の測定に有効な2波長分光測光法と通常の自記分光測光法とを組合わせた2波長自記分光光度計を1967年356形 日立2波長自記分光光度計として発表して以来、約10年を経過した。その間、2波長分光測光法も広くその有用性が認識され、生化学分野だけにとどまらず、一般の分光分析分野にも使用されるようになった。特に近年、研究内容の複雑化に伴って、分析化学の全分野においてより高度で広範囲な測定技術が必要とされており、2波長分光測光法と自記分光測光法とを兼ね備えた2波長自記分光光度計の必要性はますます高まっている。

日立では、これらのニーズに応じて、356形の後、156形2波長分光光度計、556形2波長自記分光光度計を開発してきたが、このほど、マイクロコンピュータを内蔵して、分光光度計のコントロールのみならず、より複雑化した2波長自記分光光度計の種々のデータ処理を可能とした557形2波長自記分光光度計(以下「557形」という)を開発したので、その概要及び測定例について紹介する。

2. 装置の概要

図1に本装置の機能系統図を示す。光源からの光は λ_1 分光器及び λ_2 分光器に同時に入射し、各々独立に単色光に分光される。

自記分光測光モードの場合は、 λ_1 側の分光器の光は分光器内のシャッターにより遮断され、 λ_2 側の分光器からの光のみが、セクターミラーにより対照光束及び試料光束に分離され、それぞれ対照試料及び測定試料を透過して、ヘッドオン形光電子増倍管(以下「ホトマル」という)に入射する。このため、通常の分光透過率及び吸光度の測定ができる。

2波長分光測光モードの場合は、 λ_1 分光器及び λ_2 分光器からの光が同時にセクターミラーに到達し、セクターミラーにより交互に選択されて1個の試料セルに入射し、 λ_1 及び λ_2 それぞれの単色光で吸収、散乱されて、試料セルに近接したホトマルに入射する。

したがって、 λ_1 の測光信号を基準として λ_2 の測光値との差吸光度を測定することにより、濁りの影響によるバックグラウンドをキャンセルして目的の吸収ピークのみを定量することができる。

ホトマルに入射した光は、光電変換され、その出力信号はプリアンプを経たのち、直ちにA/D変換され、それぞれ対照信号(または λ_1 信号)、試料信号(または λ_2 信号)及びZERO信号に弁別されてコンピュータのメモリーに記憶される。このうち対照信号(または λ_1 信号)は予め定められた基準値と比較され、ホトマルのダイノード電圧を制御し、定められた一定の出力となるようにコンピュータが指令する。



557形 日立2波長自記分光光度計

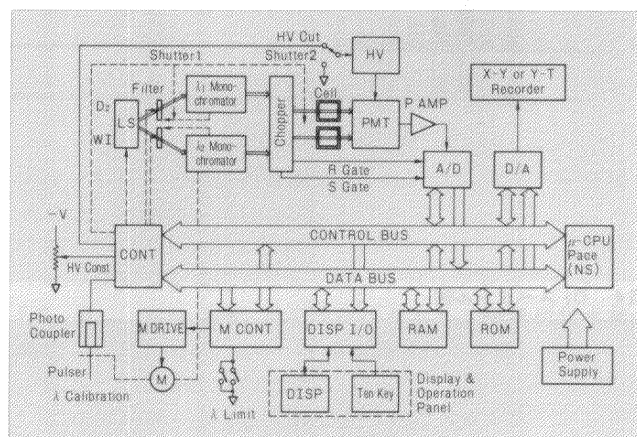


図1 557形 日立2波長自記分光光度計の機能系統図

一方、記憶された対照信号(λ_1 信号)、試料信号(λ_2 信号)、ZERO信号からデジタル演算により、分光透過率及び吸光度が計算され、さらに、差スペクトル、高次微分、濃度直読計算などが行われる。計算結果は、4桁のLED表示部に表示されるとともにD/A変換器によりアナログ電圧に変換され、X-Y記録計のY軸に出力し、記録される。波長走査はコンピュータの指令でパルスモータを駆動することにより行われ、波長信号は4桁のLED表示部に表示されるとともに、D/A変換器によりアナログ電圧に変換され、X軸を走査する。

操作パネルは、12個の専用キーと10個の数値キーより構成され、自記分光測光モードから2波長分光測光モードへの切換えや、分光透過率から吸光度への切換え、測光値及び波長スケールの切換え、スキャン・スピードの切換えなどは専用キーにより選択し、ベースライン補正や差スペクトル測定、高次微分測定などの応用測定は、数値キーとファンクションキーの組合わせによる選択で行う。また、パラメータの設定は数値キーにより任意に設定できるので、コンパクトな操作パネルで種々の測定モードの選択と幅広いパラメータの設定が可能である。

3. 測定例

557形は、測光モードとして、自記分光測光、2波長分

* 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 応用技術センタ

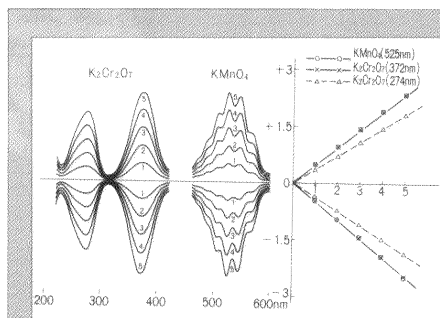


図2 -3 ~ +3 吸光度の測定と検量線

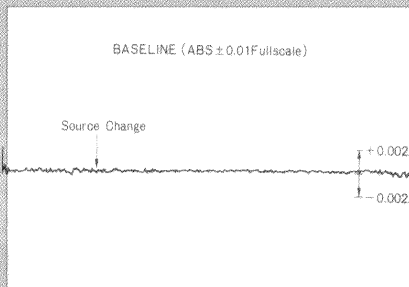


図3 吸光度±0.01フルスケールでの補正されたベースライン

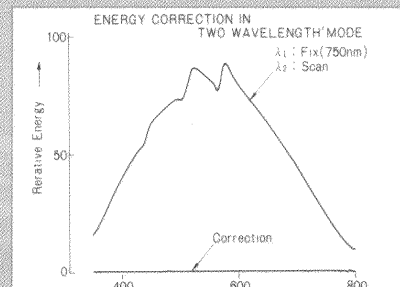


図4 2波長走査測光での装置関数及び補正されたベースライン

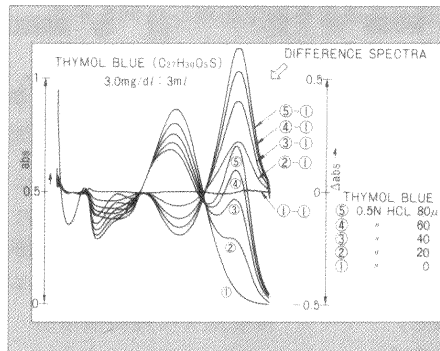


図5 チモールブルーのpHを変化させた時の差スペクトル

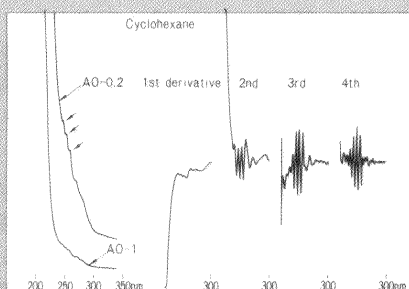


図6 シクロヘキサン中のベンゼンの一〜四次微分スペクトル

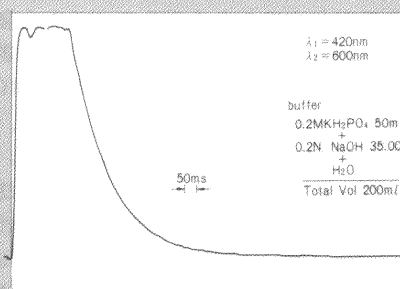


図7 DCIPのアスコルビン酸による還元反応過渡波形

光測光，2波長走査測光，差スペクトル測定，高次微分測定及び高速反応測定などができるが，マイクロコンピュータ内蔵により，数々のユニークな測定も可能になったので，以下にその測定例について述べる。

3.1 -3 ~ +3 吸光度の連続測定

従来の分光光度計では，マイナス側の吸光度がせいぜい0.5程度であったため，差スペクトル測定するとき，比較試料の吸光度に対し測定試料の吸光度が低い場合，比較試料セルと測定試料セルをその都度差し替えなければならない不便があった。

本装置では，対照信号と試料信号をメモリーに記憶しているため，コンピュータにより両信号の大小を判別させ，常に大きいほうの信号でダイノードフィードバックをかけることができる。このため，分光透過率を0~100,000%の範囲で連続的に測定することができ，吸光度範囲を-3 ~ +3まで拡張することが可能となった。

図2に過マンガン酸カリウムと重クロム酸カリウムを用いて，±3吸光度の測定を行った測定例と検量線を示す。

3.2 ベースライン及び装置関数の補正

従来は予め補正しようとする位置に設定された多数のポテンシオメータを調整して，100% TまたはABS 0ラインを調整する方法がとられていた。このために，波長の走査を何度か繰返し，その都度，ポテンシオメータの補正を行わなければならない面倒であった。また，1波長固定，1波長走査による2波長走査測光の場合，固定された波長でフィードバックをかけているため，装置の光学特性をキャンセルしておらず，シングルビームと同じように装置関数の補正が必要となる。したがって，ポテンシオメータによる補

正では完全に補正をしきれなかった。

本装置では，前もってベースラインまたは装置関数を1.3 nm毎にメモリーに記憶しておき，試料測定時にベースライン補正または装置関数補正を行いながら出力できるので，極めて良好な平坦性が得られる。

図3に自記分光測光における557形の光学的不平衡を補正したあとのベースラインを示す。また，図4に2波長走査測光における装置関数と補正されたベースラインを示す。

3.3 記憶法による差スペクトル測定

従来の差スペクトル測定は，対照光束側に比較試料，試料光束側に測定試料をセットして，光学的に差スペクトルを求めていた。この場合，前もって比較試料を対照セルと試料セルに入れてベースライン補正を行い，次に，試料セル中の比較試料を測定試料におきかえて，差スペクトル測定を行うのが普通であった。しかし，こうした測定では，比較試料の量が2倍必要であることと，比較試料自体が不安定な物質で温度やpHによって変化する場合，基準スペクトルとして使用することができないという難点がある。そこで，比較試料を一たんメモリーに記憶しておき，記憶されたスペクトルとの間で差スペクトルをとれば，上記の問題は解決する。

図5にチモールブルーのスペクトルをメモリーに記憶し，その後，pHを変化させていったときの差スペクトルの変化を測定した例を示す。この例に見るように，急峻なスペクトルをより効果的に記憶・補正するためにメモリーの密度を大きくして補正効果を改善することもできる。

3.4 高次微分スペクトル測定

従来の2波長自記分光光度計では λ_1 ， λ_2 分光器を有する



ことを利用して、 λ_1 、 λ_2 波長を $\Delta\lambda$ だけずらして、2波長同時スキャンを行い、光学的一次微分スペクトルを得ていた。しかし、より高次の微分スペクトルを得る場合は、さらにアナログの微分演算装置を付加しなければならなかった。

本装置では、マイクロコンピュータのデジタル演算機能を利用し、デジタル的に一〜四次の微分スペクトルを得ることができる。特に、四次微分は、複雑なバックグラウンド（三次関数）を除去し、高感度で微量な混合成分の定量測定ができる。

図6にシクロヘキサン中のベンゼンの微分スペクトルを一〜四次微分で測定した例について示す。

3.5 K-FACTORを用いた多成分の2波長測光法

2波長測光法で2成分中の1成分を定量する場合、通常、消去する成分の等しい吸光度の2波長を選択し、その差吸光度を光学的アッテネータを用いてZEROにし、2成分中の1成分を定量する方法を用いているが、消去する成分に吸光度の等しい2波長が存在しない場合、あるいは適当な2波長が設定できない場合は、係数倍率法（K-FACTOR法）により、2波長間のZERO合せを行う。

すなわち、消去成分の λ_1 波長の吸光度 A_{λ_1} と λ_2 波長の吸光度 A_{λ_2} の比を前もって求め、下式の演算により、差吸光度をZEROとする。

$$\Delta A = A_{\lambda_2} - K \cdot A_{\lambda_1} = 0 \quad \left(\because K = \frac{A_{\lambda_2}}{A_{\lambda_1}} \right) \dots\dots(1)$$

(1)式の係数 K は消去成分の濃度が変化しても一定なので混合成分中でも成り立ち、したがって差吸光度として得られるのは、非消去成分のみの差吸光度となる。

この考えは、3成分中の2成分を消去し、残りの1成分を定量する場合にも拡張される。すなわち、消去する2成分のスペクトルを前もって各々測定し、スペクトルが交又する2つの波長を選択してK-FACTORを求めることにより、2成分が同時に消去され、残りの1成分が定量できる。

本装置では、(1)式の演算をマイクロコンピュータにより自動的に計算するので、係数倍率器による複雑な倍率合わせを必要としないで、本測定が行われる。

3.6 時間反応の測定

通常の時間反応測定は、X-Y記録計のX軸出力を波長スキャンモードから時間掃引モードに切換えることにより、簡単にできる。時間掃引スピードは、SPEEDキーにより9段階選択でき、最大2時間までの記録をチャート上で行なうことができる。

しかし、反応時間が数秒以下的高速反応の場合は、レコーダの追尾が間に合わないので、上記の時間掃引モードによる測定はできない。このため、従来は、メモリースコープなどを用いて高速反応をブラウン管に表示し、写真撮影などによりデータの記録・解析を行っていた。本装置では、KINETICSモードにより高速反応をメモリーに記憶し、反応終了後、信号の平滑処理を行いながらゆっくりX-Y記録計に記録することができる。一度記憶した高速反応は何回でも読み出すことができるので、最適スケールを設定し直して記録計に記録することができ、データ解析が極めて容易である。

図7にアスコルビン酸とジクロロフェノールインドフェノール(DCIP)の高速反応波形を測定記録した例を示す。

4. おわりに

2波長自記分光光度計のマイクロコンピュータ化による性能・機能などの向上についてまとめると以下ようになる。

(1) 性能の向上

ベースライン自動補正、比較スペクトルの記憶（差スペクトル）、多成分測定時のK-FACTOR自動設定、高速反応の記憶及び平滑化処理、濃度直読の際の濃度係数の自動設定、デジタルLOG変換による測光精度の向上、自動バックラッシュ補正など。

(2) 機能・操作性の向上

測光スケールの任意設定、波長の自動設定、光源自動切換及び切換点の自動段差補正、多成分・高次微分・高速反応測定の容易化、測光値・波長のデジタル表示、リピートスキャンの回数、周期、波長範囲自動設定、オートゼロ、オートレスポンスコントロール

(3) 信頼性の向上

自己診断機能による異常個所表示、メカニカルスイッチの削減、波長送りギヤ機構の削減、アナログ回路削減による無調整化

(4) 拡張性の向上

各種I/Oインターフェイス及びプログラムの増設による外部端末処理装置との接続の容易化

このように、マイクロコンピュータを内蔵することにより、2波長自記分光光度計の性能・機能を飛躍的に向上せしめることができたので、今後ますます高度化する分光分析分野において、557形は、極めて有効な分析手段となり得るものと信じている。

<編集後記>

■本号の報文では、北海道大学の長岡先生より、微小部走査X線分析装置を使用して、一酸化炭素ふん囲気中における片状黒鉛鉄の生長機構の解明を行い、新しい知見が得られた例を報告して頂きました。

■本号の報文では、秋田大学の上杉先生より701A形日立システム光度計を使用して、血清遊離コレステロールと総コレステロールを逐次定量し、理想的な条件でエステル比

を得るという、全く新しい方法について、示唆に富んだ報告をして頂きました。

本NEWSに関するお問合せは、下記へご連絡ください。

日立産業株式会社 精機部
東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒150 電話 ダイヤルイン 東京(03)504-7211

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
WINTER 1978 Vol.21 No.4

発行 昭和54年1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 ダイヤルイン 東京(03)504-7866

印刷所 日立印刷株式会社