技術の日立

HITACHI

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SUMMER 1983
VOL.26 NO.2

● 目　次 ●

報　文

57.086.13:661.938/.939.1-404

急速凍結装置の開発と応用

An Improved Device for Rapid Freezing, with Its Application to Biological Samples.

臼倉　治郎*　山田　英智*　赤堀　宏**

（昭和58年3月11日受理）

1. はじめに

生命現象を解明していく過程において，生体の形態観察は必要である。とりわけ，生命の所在の最小単位と考えられる細胞の構造観察は重要である。電子顕微鏡とその応用技術の発展にともない，ここ20年の間に細胞の微細構造はかなり解明された。しかし，細胞の構造は本来動的であり，周囲の環境変化に敏感である。したがって，これまでの化学固定を基本とする標本作製過程においてさえ，構造変化を生じる可能性がある。そこで，標本作製過程における人工産物の導入をなくし，より一層新鮮状態に近づけて観察する工夫が今後必要となると考えられる。

凍結法は化学固定法とともに光学顕微鏡による観察の時代から頻繁（ひんぱん）に利用されてきた。細胞内物質の性質が変化しないため，蛍光抗体法や組織化学的方法には便利な方法であった。しかし，氷晶形成にともなう構造破損が起きるので，構造を観察するためには良法とはいえなかった。特に，電子顕微鏡による観察ではこの氷晶形成は致命的である。その後凍結割断レプリカ法が開発され[1]，切片法では得がたい情報が凍結標本の割断からもたらされることがわかった。しかし，化学固定後，グリセロールなどの氷晶形成防止剤に浸してから凍結するという方法が長い間つづいた。このため，レプリカ法の導入により，他角度からの細胞観察が可能になったものの，依然として，化学固定を基本とする標本作製に違いはなかった。しかし，凍結標本の有用性が多くの研究者に改めて再認識された。一方，無氷晶凍結ができれば，無化学処理の細胞構造を電子顕微鏡で観察できることをこの方法は示唆している。このこともひとつの動機となり，無氷晶凍結法としての急速凍結が幾人かの人々の間で試みられるようになった。

2. 急速凍結装置の開発過程Ⅰ（液体窒素の利用）

生体試料を無氷晶凍結するためには急速な凍結と非常に緩慢な凍結が考えられるが，細胞の自己融解や物質の変性を抑えるという点でも急速凍結の方が理にかなっている。物質を急速に冷却するには，極低温源に接触させ，しかも熱の移動をはやめる工夫をすればよい。我々は，最初，新鮮な生物試料を液体窒素で冷却したフレオンに投入してみたが，氷晶形成を防止することはできなかった。これは冷媒へ試

* 東京大学 医学部
** 日製産業 科学機器営業本部 マーケティング部

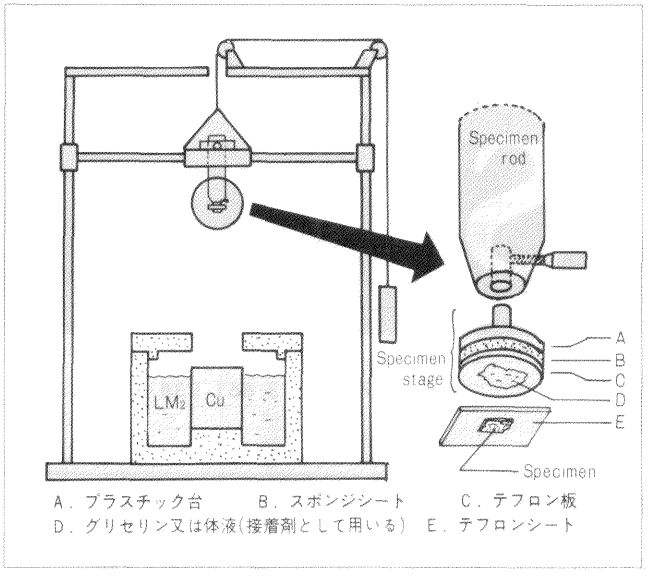


図1　液体窒素を利用した簡便な急速凍結装置[3]

料を投入すると同時にごく細かい気泡が発生し試料の周囲をつつみ，熱伝導速度を低下させるためと考えられる。また，フレオンなどの冷媒そのものの熱伝導率にも問題があると思われる。近年，フレオンを強く攪拌しながら試料を投入したり，また，液体プロパンを冷媒として使用し，急速凍結に成功している例[2]もあるが，応用範囲が水分の少ない試料などに限定されている。

我々は冷却金属への圧着による急速凍結を試みた[3]。熱伝導をよくするため，金属には純銅を使用し，その表面を鏡のように研磨し，接触面を広げた。最初の実用的凍結装置はCoulterらの装置[4]を手本に改良を加え作製した(**図1**)。この装置は大変簡単で試料凍結部分は銅ブロックとそれを冷却する液体窒素を満す発泡スチロール製の箱からなっている。そして，試料を銅表面に垂直に圧着できるように，ガイドレール付きのプランジャーを外部に取り付けただけである。したがって，液体窒素温度での急速凍結となる。

さて，金属への圧着型急速凍結では鏡面仕上げの金属表面を凍結時まで，空気中の霜などで汚さないことが，成功するかどうかのキーポイントになる。この装置では銅ブロックの真上3cmぐらいのところに，発泡スチロール製のフタがあり，そこに径5cmほどの窓があいている。気化した窒素ガスはすべて，この窓の部分を下から上へ通過する。このため，銅表面は空気中の霜の落下により汚染されない。この装置による実験結果は，液体窒素温度での凍結としては良好であった。金属接触面から約5～10μの深さまでが，ほぼ無氷晶に近い状態で保存されていた。

3．急速凍結装置の開発過程II（液体ヘリウムの利用）

より一層凍結能力を向上させるため，液体ヘリウムで銅ブロックを冷却することを考えた。液体ヘリウムは液体窒素と物性が著しく異なるため，全く新しく設計しなければならなかった。赤堀らにより最初**図2**のような装置が設計された[5]。試料凍結用の銅ブロックを含む主要部分は二重の魔法ビンでおおわれている。外側のデュアーには液体窒素が満たされ，内側のデュアーを冷却している。液体ヘリウムは輸送管を使用しヘリウム保存容器から内側のデュアーに汲みこまれる。これにより，銅ブロックは直接液体ヘリウムによって冷却される。他の液体ヘリウム温度での急速凍結装置[6]と較べ，蒸発するヘリウムガスを回収するため装置全体を閉鎖系としているのがこの装置の特徴である。閉鎖系であるが，特別なピンセットを用いることにより，銅ブロックの交換が実験中でも可能である。この他にも多くの特徴ある装置であったが，実験の結果は思わしくなく，逆にいくつかの問題点が明らかとなった。そこで，基本的な設計はそのままとし，臼倉らによる改良が試みられた[7]。改良型は**図3**に示されている。凍結は**図4**のようにプランジャーの先端に試料をとりつけ，試料導入管に沿って，プランジャーを手で押して，冷却銅表面に圧着することによりおこなわれる。

図2，**図3**を比較しても明らかであるが，主な改良点は次のとおりである。(1)プランジャーの落下中に試料が凍結するのを防ぐため，導入管壁を布ヒーターでおおい，導入

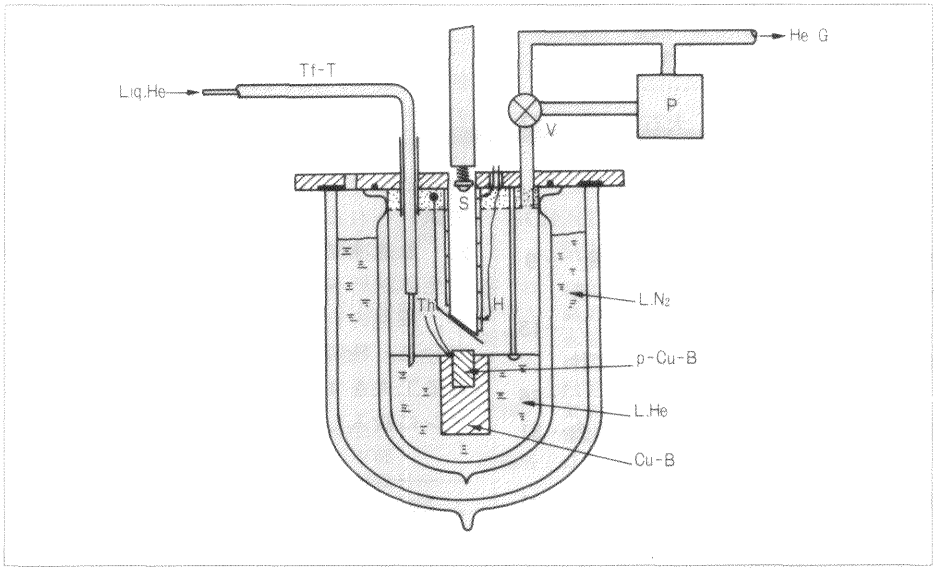


図2　液体ヘリウムを利用した初期の急速凍結装置[5]

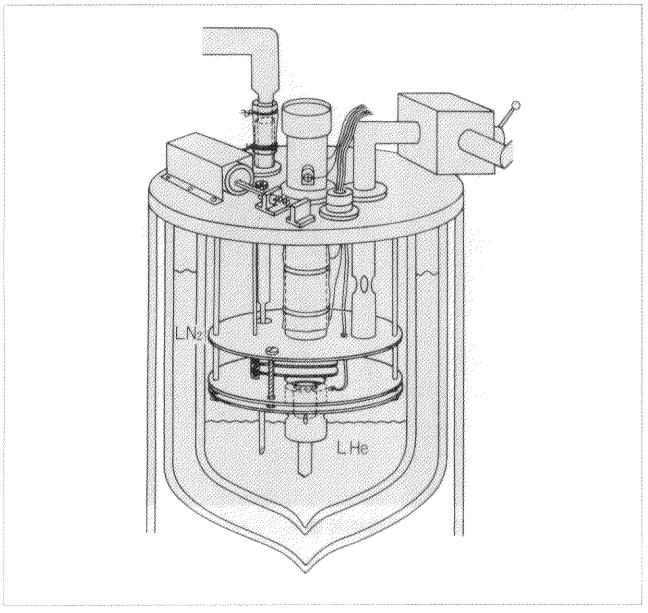


図3　改良後の液体ヘリウム利用の急速凍結装置[7]

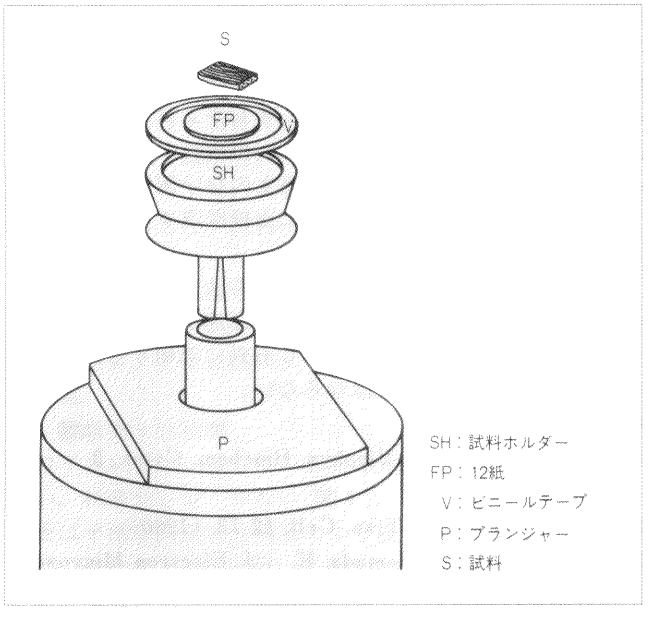


図4　試料挿入棒(プランジャー)の先端への，試料のとりつけ方を示す図

管に沿って上昇する自然蒸発のヘリウムガスを暖める。(2)ヘリウムガス回収パイプを試料導入管の下端と同位置までのばし，その位置に上下に仕切るステンレス製の仕切り板を設けた。これにより，気化ヘリウムによる試料導入管壁の冷却がおさえられるばかりでなく，ヘリウムガスそのものも効率よく回収パイプに流入した。(3)試料導入管の下端にあるシャッターの開閉を正確にするため，ソレノイドを利用し自動開閉とした。(4)銅ブロックの径を拡大した（約15mm）。これは，凍結速度は主として銅表面近傍の熱移動に依存すると判断したからである。一般に無氷晶凍結には10^5℃/secの冷却速度が必要であるといわれている[8]。これは1 msecの間に100℃の温度低下であり，いかに表面近傍の熱移動の効率が重要かを示唆している。なお銅ブロックを大きくすることで増えた液体ヘリウムの消費量はわずかであった。

一方，圧着の瞬間に起きる凍結のされ方には未知の部分が多く，実際，凍結状態に多くの相違が認められる。改良型の装置では保存の良い標本がとれる割合は約8割程度である。金属接触面から平均して15～20μの深さまでは無氷晶凍結（電顕で観察されない程度）となっていた。数多く凍結実験するうちには，無氷晶状態が40μもの深さまで達する試料もあり，前述の圧着の瞬間の凍結機構の解明が待たれる。

最後に，この装置により凍結された試料の電顕像を応用例として，**図5～10**に掲げる。凍結試料を電顕で観察するためには凍結割断エッチングレプリカ法と凍結置換による切片法が用いられた。なお，これらの方法については他の総説を参照されたい。

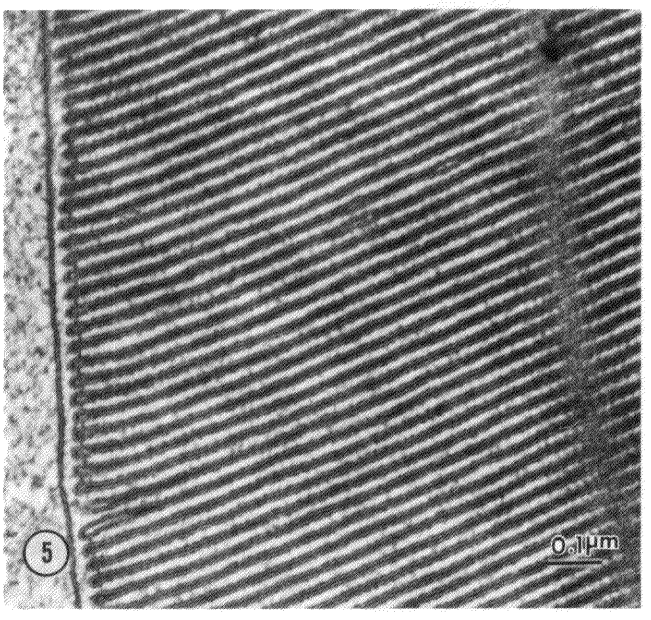


図5　凍結置換法による，カエル視細胞の切片像

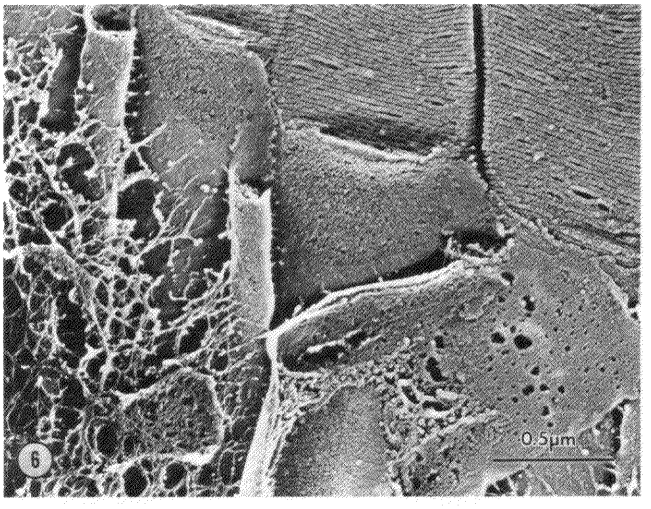


図6　凍結割断エッチングレプリカ法による視細胞外節像

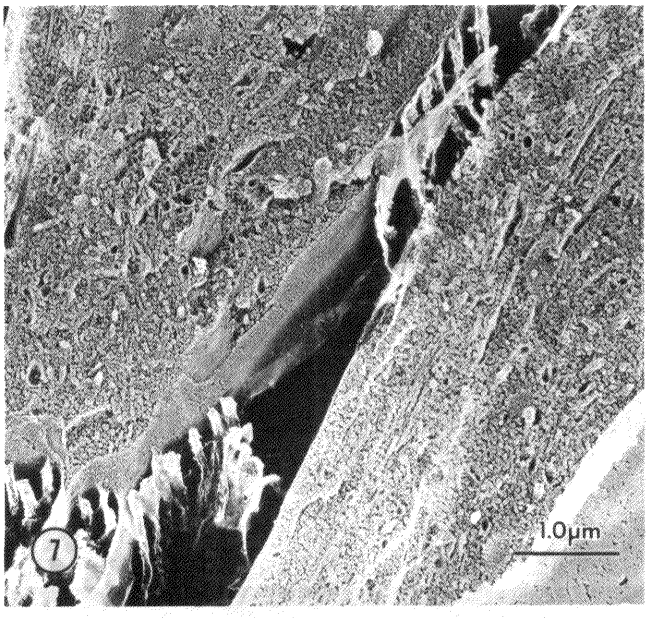


図7 凍結割断エッチングレプリカ法による視細胞内節像

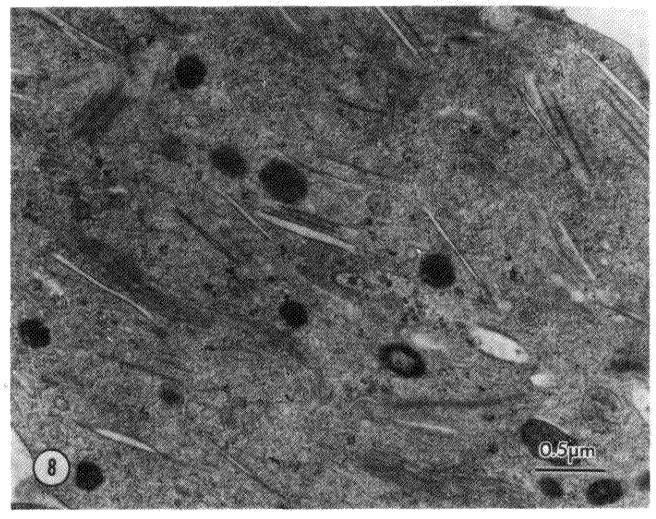


図8 マウス脂肪上皮細胞の凍結置換切片像

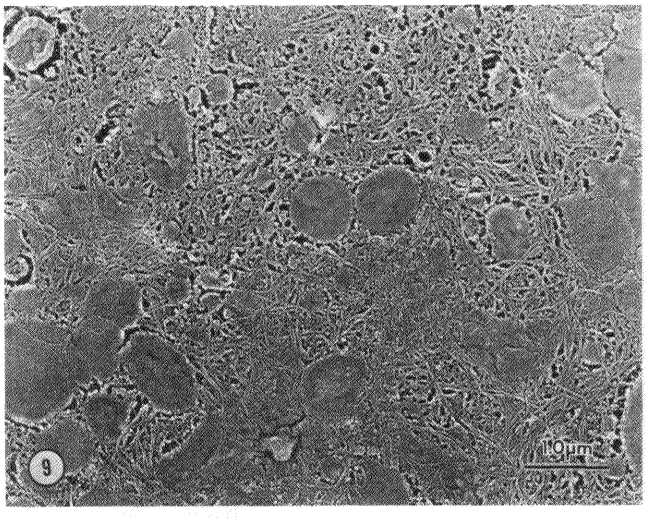


図9 マウス肪胱上皮細胞の凍結割断エッチングレプリカ像

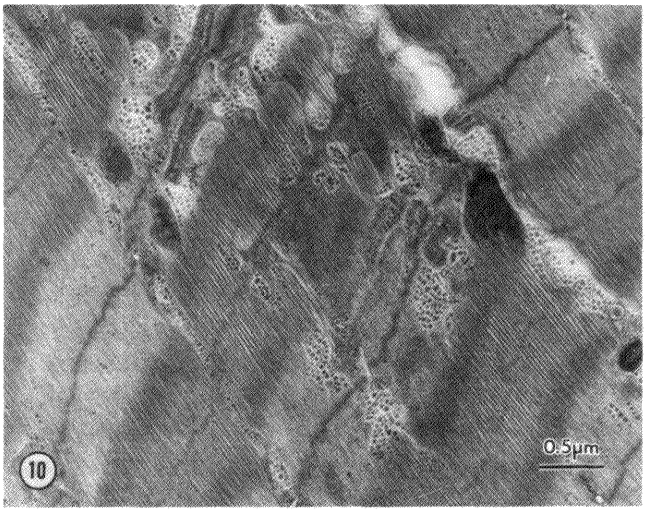


図10 カエル紡工筋の凍結置換切片像

4. 急速凍結法の今後について

汎用器としての急速凍結装置は一応出来上ったことになるが，まだ，いくつかの問題は残されている。たとえば，金属への圧着型凍結では，気泡発生にともなう熱伝導度の低下などは完全におさえられるが，凍結時に圧着による機械的損傷が起こる確率が高い。これを防ぐためには冷媒への投入が望ましい。しかし，フレオンやプロパンを冷媒として使用したのでは満足する結果が得られないのは実験ずみである。そこで，我々は気泡発生のない極低温の液体，スーパーヘリウム(ヘリウムII)に直接浸漬する方法を試みているが[9]、未だ成功していない。

急速凍結法が形態学研究の重要な方法として古典的方法の仲間入りをするためには，簡便な急速凍結装置の開発とともに，さらに，凍結試料をより有効に活用するための観察法が考え出されなければならない。

参考文献

1) Steere, R. L.：J. Biophys. Biochem. Cytol., **3** 45, (1957)
2) Steinbrecht, A.：Tiss. Cell, **12** 73, (1980)
3) Usukura, J. and Yamada, E. ：J. Electron Microsc. **29**, 376, (1980)
4) Coulter, H.D. and Terracio, L. ：Anat. Rec. **187**, 477, (1977)
5) Akahori, H., Yamada, E., Usukura, J. and Takahashi, H. ：J. Clinic. Electron Microsc. **13**, 576, (1980)
6) Heuser, J.E., Reese, T.S. and Landis, D.M.D.：Cold Spring Harbor Symposia **40**, 17, (1975)
7) Usukura,J., Akahori, H., Takahashi, H. and Yamada, E. ：J. Electron Microsc. (in press)
8) Rebhum, L.I. in Hayat, M.A. (ed.)：Principles and Techniques of Electron Microscopy. Van Nostrand Reinhold Company, **2**, p.3, New York, (1972)
9) Akahori, H., Takahashi, H, Usukura, J. and Yamada, E. ：Electron Microsc. **3**, 179, (1982)

597.554.3-143.15.086.3:621.385.833.28

コイの口ひげの日立走査電子顕微鏡(S-450形)による観察

SEM (Hitachi Model S-450) Observation on Barbels of Carp *(Cyprinus Carpic Linné)*.

福田　芳生*

(昭和58年3月11日受理)

1. はじめに

日本人にとって淡水魚の中では，コイほど馴み深い魚はないであろう。同じ淡水魚でもアユは姿が優雅な上におつにすました感じがするが，コイは何かほのぼのとした暖かみを持っている。それは大分その容貌にもよるのであって，口吻部に口ひげを持つなど愛敬のある表情をした魚であることによる。ところで，コイの口ひげは何本あるのかと尋ねると，2本と答える人が意外に多い。実は2対あるのだが，他の1対が小型であるので見落し易いことに原因がある。このコイの口ひげはどのような構造をしているのか，また表面にはいかなる種類の感覚器が存在するのか，それを走査電子顕微鏡によって観察したので，その結果について以下に述べることにする。

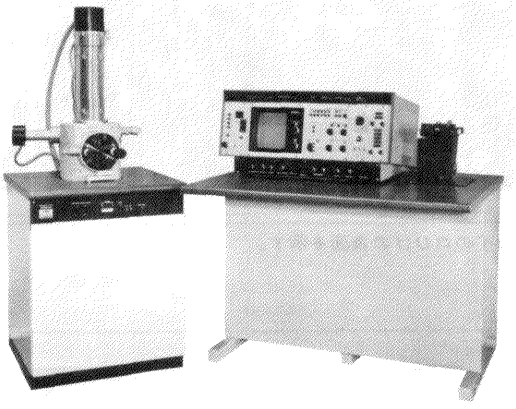
2. 材料と方法

体長45cm前後ある野性のコイ（*Cyprinus carpic Linné*）のオスの成魚を断頭屠殺の後，解剖用の鋏を用いて，吻部上方に位置する1対の大型の口ひげの一方側を対象として，基部から切断した。試料は片刃のカミソリを用いて横断面を作製し，アルコール系列を経て脱水した後，臨界点乾燥装置により完全に脱水した。その後，試料はイオンコーターIB IIにより15分間金をコーティングし，日立S-450走査電子顕微鏡による観察に供した。その際の加速電圧は20kVである。

3. 観察および論議

コイの口ひげは体の他の部分と異なり，鱗は全く存在しない。粘液腺も極く少ない(図1)。その代り口ひげの表皮表面は平滑な被膜様の構造により被覆され，その下層に丈の低い微小な突起を具備した表皮の本体が位置する(図2)。この平滑な表皮表面の被膜様の構造は鱗片状に剥離することから考えると，本来の表皮が老化することによって形成された一種の角化細胞とみなすことができ，鱗の存在を欠く口ひげ表面の保護装置となっているのであろう。

口ひげ表面には多数の円形を呈する直径10μm前後ある小孔が開口し，そこに微小な毛状突起群を認めることができる(図2の矢印)。それらの毛状突起群は口ひげの表皮内に存在する味蕾先端部の味毛に相当する(図3，4)。この味蕾は高等動物の舌表面に存在する味蕾と類似の機能を有する化学的受容器(Chemical receptor)に属し，水中に溶存する微量な化学的物質を察知する検出器として重要な役割を果たしているのであろう。そして視界の悪い濁った水中においては，口ひげが食物を探索する主要な器官として働く。この味蕾は全体として洋梨型を呈し，円錐状の細胞塊によって形成される(図5，6)。



S-450形日立走査電子顕微鏡

この味蕾内部に受容細胞と支持細胞が含まれるが，今回の観察によっては，その2種の細胞を明確に識別し得なかった。この2種の細胞を区別するためには，走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡，もしくは光学顕微鏡による染色標本とを詳細に比較検討することによって，従来の結果よりもはるかに精度の高い観察結果が得られることが期待できる。

同じコイ科でもドジョウ〔*Misgurans angullicaudatus* (Cantor)〕の口ひげ表面に存在する味蕾は陥没型の，いわゆる孔器(pit organ)と呼ばれるものに属し(図7～12)，露出型のコイのものとは異なる。それはドジョウが泥中に穿孔する習性と関連があろう。このドジョウの孔器周囲に表皮細胞が円形を描いて配列し(図10)，その存在を明瞭にしている。陥没型の孔器内部に味毛群が存在する（図12の矢印)。

また，ドジョウの場合，表皮表面に不規則な微小突起が認められ(図9～12)，コイの口ひげ表面に見るような角化細胞様の構造は観察されない。ドジョウは泥中に穿孔するため，口ひげの部分にも多数の粘液細胞を持ち（図9の矢印)，その分泌物が口ひげ表面を保護するので(図11の矢印)，コイとは異なった構造を呈する原因となったことが考えられる。

コイの口ひげの断面では，厚さ50～75μm前後ある重層上皮が最外層を形成し(図13)，その下層に毛細血管を有する外結合織層が存在する(図13)。その厚さは50μm前後あるが，それは口ひげの末端部において増加する傾向にある。この外結合織層の下位に厚さ100～200μm以上ある内結合織層がある。従来，それらの内外結合織層は疎性結合織層と呼称されていたが，今回の走査電子顕微鏡による観察によって，

* 千葉県衛生研究所 病理研究室 研究員，医博

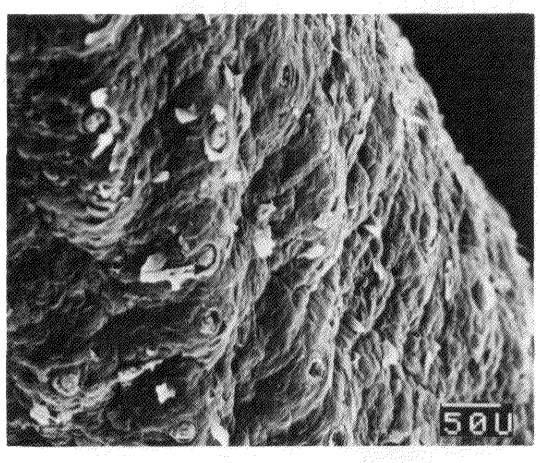


図1　コイの口ひげの表面を示す。

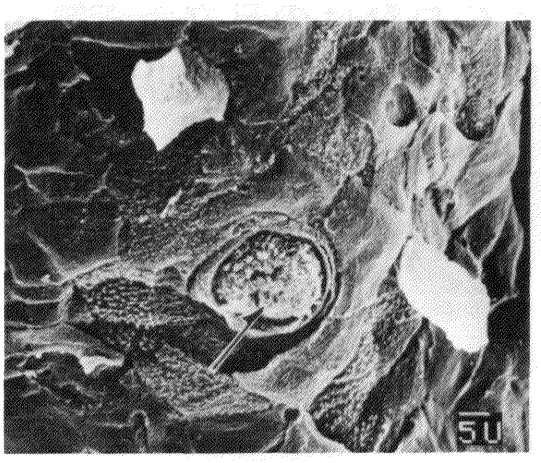
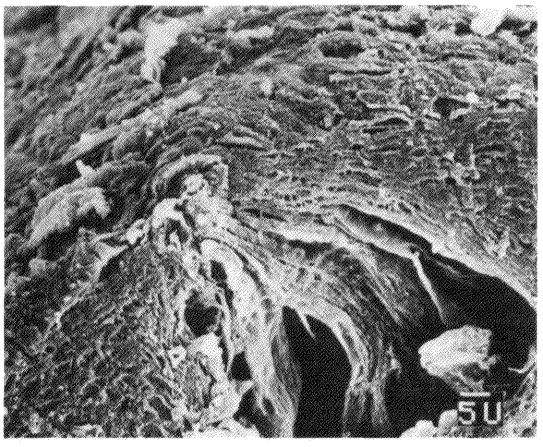


図2　口ひげ表面に開口する円形の味蕾先端部を示す(矢印)。味蕾開口部内側の毛状突起群は味毛に相当する。開口部周囲の平滑な被膜様の構造は角化細胞と考えられる。



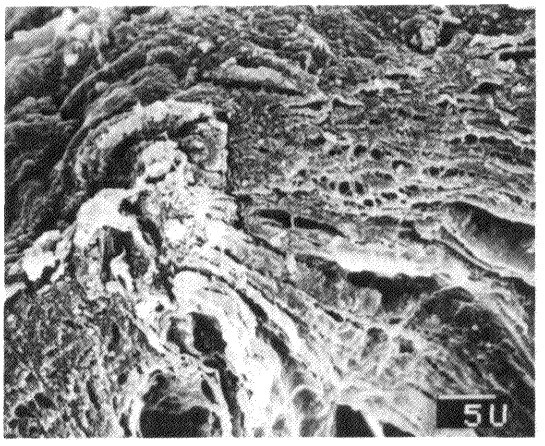
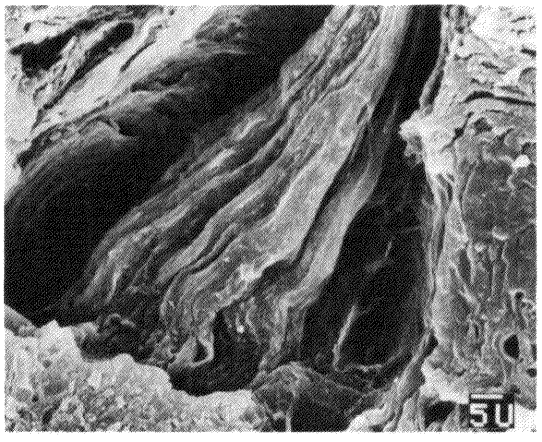


図3, 4　味蕾先端部の断面を示す。



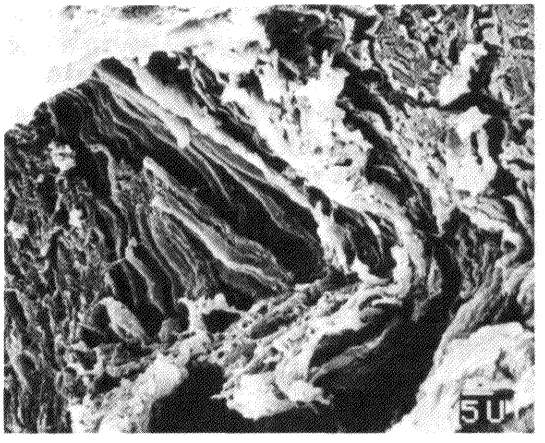
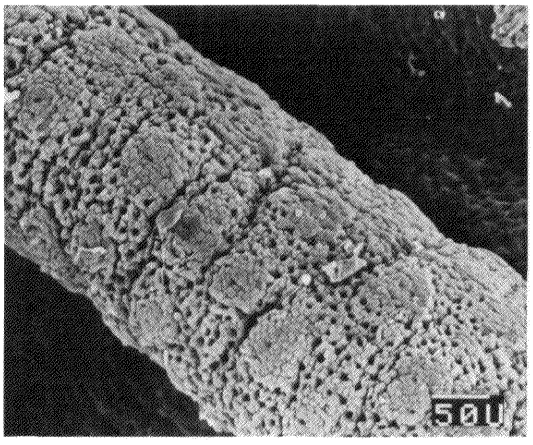


図5, 6　味蕾を構成する円錐状の細胞塊を示す(図中のUはμmを表わす)。



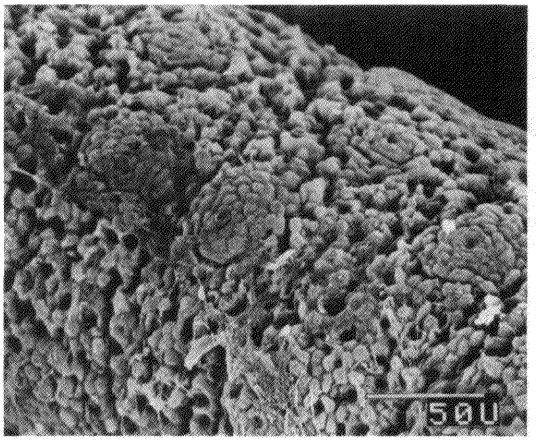
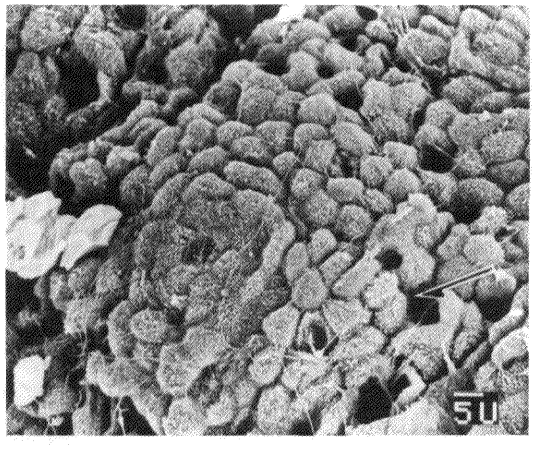


図7, 8　ドジョウの口ひげ表面を示す。



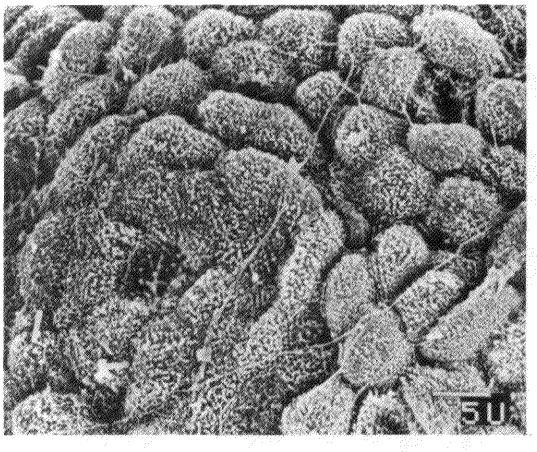


図9, 10　ドジョウの口ひげ表面に開口する陥没型の孔器を示す。図10の周囲の小孔(矢印)は粘液細胞の開口部である。表皮表面に不規則な微小突起群が認められる。

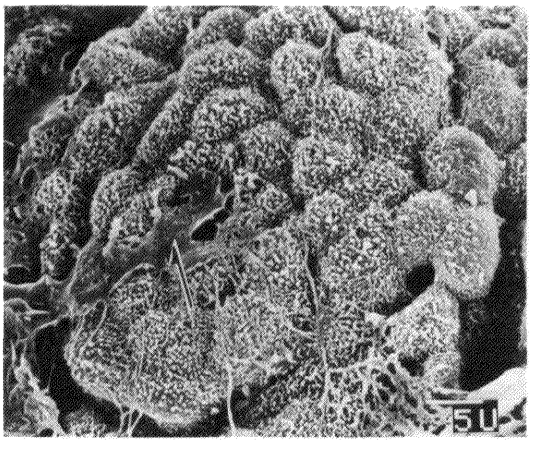


図11　膠状の粘液物質を示す(矢印)。

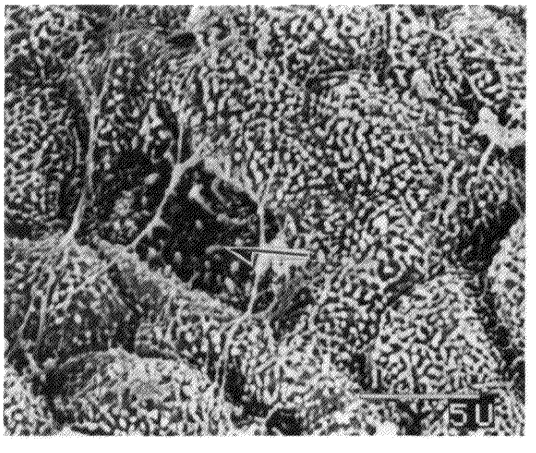
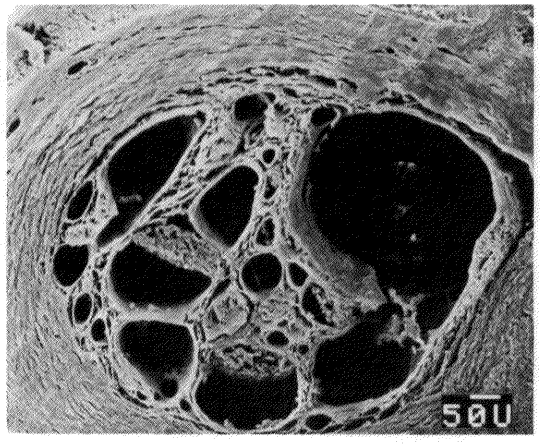


図12　陥没型の孔器内部の味毛群を示す(矢印)(図中のUはμmを表わす)。



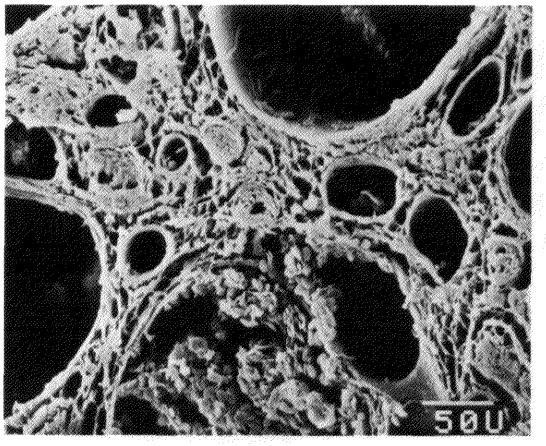


図13, 14　コイの口ひげの中央部横断面を示す。口ひげの中心部は脈管群によって占められる。

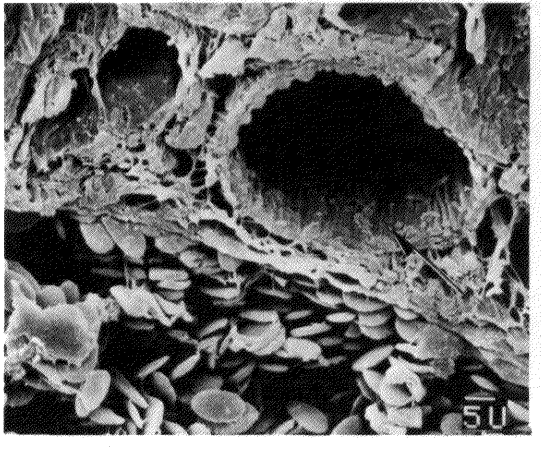


図15　細動脈(矢印)と下方の血球の充満した静脈洞を示す。

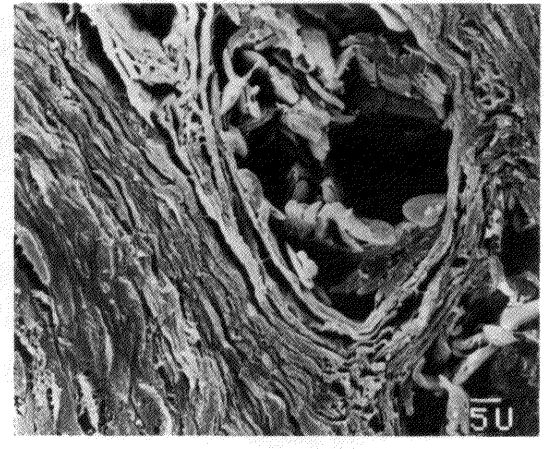


図16　内緻密結合織層に接する静脈洞を示す。

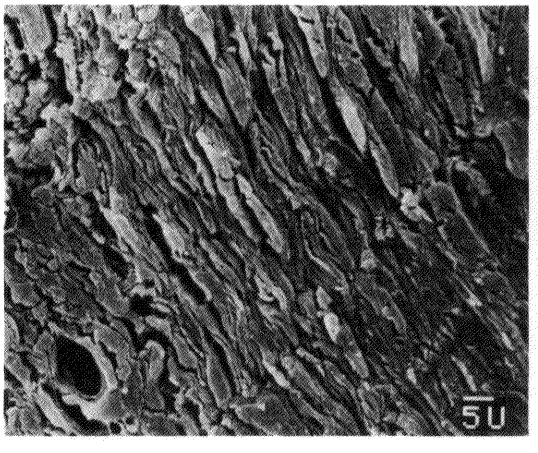


図17　外緻密結合織層の一部を示す。

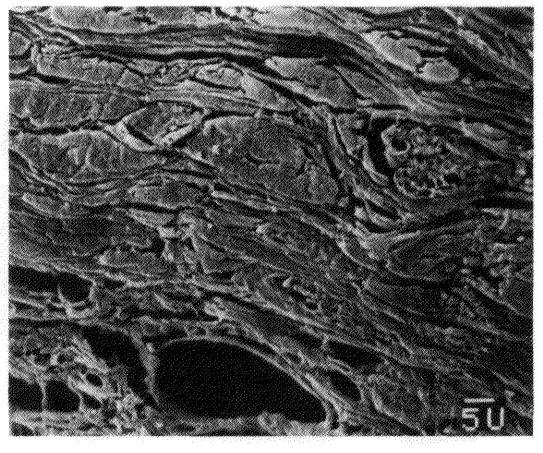


図18　内緻密結合織層の一部を示す。(図中のUはμmを表わす)。

それは疎性結合織層と呼ぶよりも，内外緻密結合織層と呼ぶ方がむしろ適切であることが指摘しうる(**図17, 18**)。

コイの口ひげの中心部に大型の静脈洞，細動脈（**図15**の矢印)，神経線維束があり(**図13～16**)。筋肉要素は全く認めることができない。ドジョウやマダラ(*Gadus macrocephalus* Tilesius)では，軟骨もしくは骨性の支柱を口ひげ中心部に持つが，コイでは脈管群によってのみ占められる。従って，コイの口ひげは他の魚種よりも柔軟性に富んでいるということができる。しかし，口ひげの内部に筋肉要素が存在しないことは，コイの口ひげが可動的ではないことになるが，口ひげ基部にある付着筋の働きによって可動させることができるのであろう。また，中心部の脈管内部の血液量の増減によって弾力性を付与し，内外の緻密結合織がコイの口ひげの支持装置として機能していることが考えられる(**図19**)。

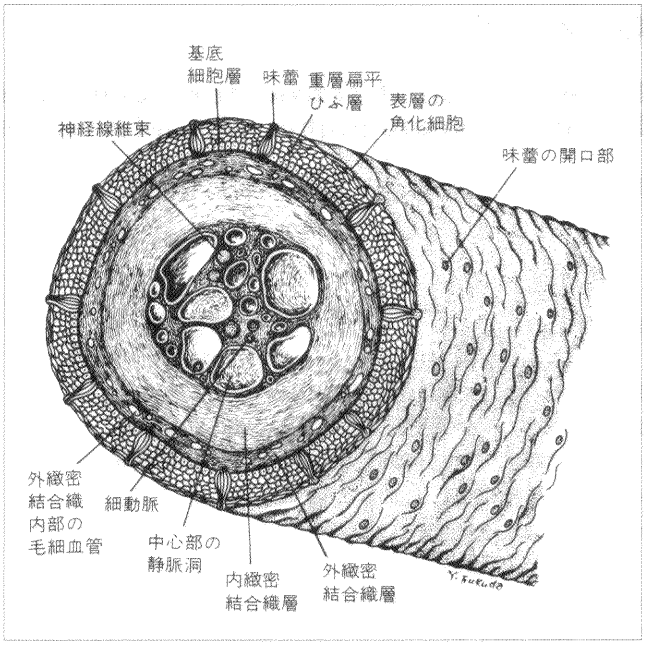


図19　コイの口ひげの横断面を示す模式図。

4. おわりに

走査電子顕微鏡は従来，医学領域において大きく貢献してきたが，水産学，特に近年重視されてきている魚類組織学の領域においても大きな威力を発揮することが期待される。その結果，従来の定説が訂正され，走査電子顕微鏡がその主力となることを確信している。

参考文献

1) 福田芳生：生物科学(岩波書店)，**23**，100～104(1972)
2) 川本信之，福田芳生：魚類組織図説(硬骨魚類篇)，東京，石崎書店，pp. 151,(1969)
3) 平田幸男：Arch. histol. jap., **26**, 507～523,(1966)
4) Denizot, J. P.：Z. Zellforsch., **98**, 469～476,(1969)
5) Sato, M.：Annot. zool. Japan., **35**, 80～88,(1962)
6) Sato, M. & Kapoor, B. G.：Annot. zool. Japan., **30**, 156～161,(1957)
7) Storch, V. N. & Welsch, U. N.：Aroh. histol. jap., **32**, 145～153,(1970)

〔543.426:547.571〕:547.993.062:〔594.1+597.54〕

O-フタルアルデヒド蛍光法によるテトロドトキシンと麻ひ性貝毒の定量

Determination of Tetrodotoxin and Paralytic Shellfish Poisons by High-Performance Liquid Chromatography with a Fluorometric Detection Using O-Phthalaldehyde.

尾上 義夫* 野口 玉雄** 長島 裕二** 橋本 周久** 加納 碩雄*** 伊藤 三男**** 塚田 勝男****

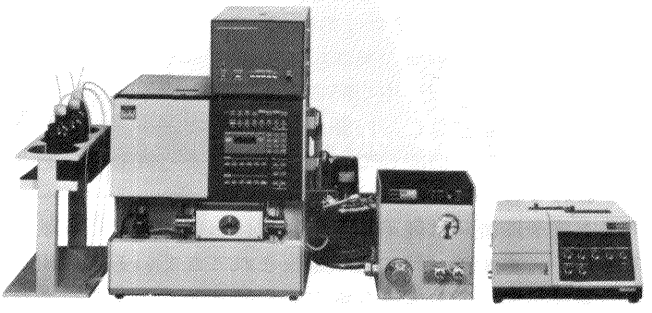
(昭和58年3月22日受理)

1. はじめに

テトロドトキシン(TTX)および麻ひ性貝毒(PSP)の摂取による中毒はしばしば死をもたらすことが知られている。最近，このような毒を有する魚介類の種類が増加し，またその分布域も拡大する傾向にある。魚介類の消費を安全なものにするためには，このような毒を含むおそれがある多数の試料の毒性を能率的にモニターする必要がある。

マウスによるこれら毒の生物学的検定法は精度に問題があるが，操作が比較的簡単なことから日常的に用いられている。しかし，場所によっては検査用マウスの入手が困難な上，マウスがかなり高価という経済的な問題もある。このような状況に対処するため，これまで物理化学的定量法の開発が試みられてきた[1)~7)]。この中には比色法を応用したものもあるが，一般に感度が低いため，最近は蛍光法に目が向けられつつある。基本的には，TTXまたはPSPをアルカリまたは過酸化物の存在下で蛍光物質に変換し，蛍光分光器により，その蛍光強度を測定するというものである。しかし，PSPの定量において，たとえば過酸化水素を用いると，反応液中に気泡を生じて検出を困難にする。一方，アルカリを用いる方法は操作は簡便であるが，TTXおよびPSPに対する感度が必ずしも高くなく，その使用は限定される。

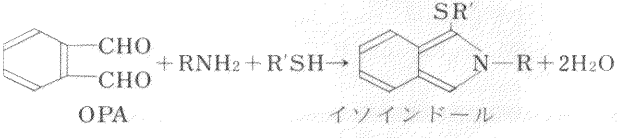
このような背景の下に，著者ら[8)]は試料液をまず高速液体クロマトグラフィー(HPLC)に付してTTXまたはPSP成分を分離し，各成分をO-フタルアルデヒド(OPA)で蛍光ラベルした後，蛍光分光器によってその組成を分析する方法を案出した。本法によればアルカリや過酸化水素の使用に伴う問題は避けられる。



TTXおよびPSP分析システム

2. OPAとTTXまたはPSPとの反応

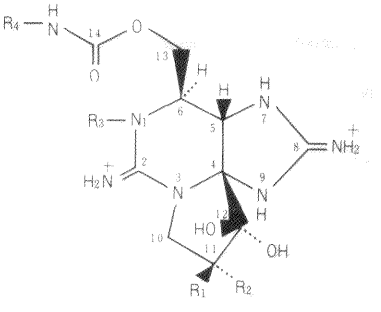
TTXまたはPSPは1分子中に1個または2個のグアニジノ基を有する。OPAはSH試薬，たとえば，β-メルカプトエタノールの存在で第1級アミンと反応して蛍光物質1-アルキルチオ-2-アルキルイソインドールを生成する[9),10)]。



TTXまたはPSPの反応生成物はともに励起波長332nmのとき蛍光波長453nmに極大を示す。各毒成分のnM(nanomole)またはMU(mouse unit)当りの相対蛍光強度を表1に示す。PSPは有毒貝類その他の生物から様々な形で分離されているが(図1)，ゴニオトキシン-1(以下GTX_1のように記す)とGTX_4を除く他の成分間では蛍光強度に顕著な差異は認め

表1 TTXおよびPSP各成分のOPA誘導体の相対蛍光強度

Toxin	Fluorescence intensity	
	per nM	per MU
TTX	3	2
GTX_1	4	2
GTX_2	10	16
GTX_3	10	6
GTX_4	4	6
STX	7	3
neoSTX	7	9
PX_1	12	867
PX_2	12	86



	R_1	R_2	R_3	R_4
GTX_1	H	OSO_3^-	OH	H
GTX_2	H	OSO_3^-	H	H
GTX_3	OSO_3^-	H	H	H
GTX_4	OSO_3^-	H	OH	H
STX	H	H	H	H
neoSTX	H	H	OH	H
PX_1	H	OSO_3^-	H	SO_3^-
PX_2	OSO_3^-	H	H	SO_3^-

図1 PSP各成分の構造

* 鹿児島大学水産学部 海洋基礎生産学教室
** 東京大学農学部 水産化学研究室
*** 東京都市場衛生検査所
**** 日立製作所那珂工場 光学装置設計部

られない。しかし，MU当りの蛍光強度を比較すると，成分間にかなり大きな差異が認められる。これは各成分の比毒性の違いによるものである。

TTXまたはPSPの蛍光至適pHは9.5－10.5で，両者ともpHが6以下になると蛍光反応は起こらない。

3. 分析システム

分析システムは日立638-50高速液体クロマトグラフィー，日立650-10蛍光分光器（18μlのマイクロフローセル装備），日立056レコーダー，OPAユニット等からなる（写真）。その流路図を**図2**に示す。分離用ステンレスカラム（4ϕ×150mm）には弱酸性イオン交換樹脂日立ゲル#3013-C（粒径，5μm）を150kg/cm^{2}で充填して，45°Cに保温した。反応コイルには内径0.3mm，長さ10mのテフロンチューブを用いた。

4. 毒標準液の分析

1μl当り1－5nMのPSP各成分と10－20nMのTTXを含む標準液10μlを0.005M酢酸で平衡化した日立ゲル#3013－Cカラムにかけて，酢酸による3段グラジェント法を適用し，有毒成分を溶出する（**図3**）。すなわち，PX_1とPX_2[11]は0.005－0.015M酢酸（0－15分）で，TTX，GTX_1，GTX_2，GTX_3，GTX_4は0.015－0.15M酢酸（15－30分）で，saxitoxin（STX）とneo STXは0.15－0.50M（30－80分）でそれぞれ溶出する。溶出液の流速は1ml min（カラム圧，110kg/cm^2）に調節する。使用後のカラムの洗浄は1M酢酸で10分間，次いで，脱イオン蒸留水と0.005M酢酸で各20分間行う。

HPLC用OPA試薬はBensonら[12]の方法によって調製する。蛍光反応は55°Cの反応槽で行い，カラム溶出液とOPA試薬との混合比は1：2に調節する。毒の検出は励起波長332nm，蛍光波長453nmで行い，記録計のピーク面積から毒量を算出する。

ピーク面積は用いた毒量に比例し，この比例関係はPX_1とPX_2では10nMまで，GTX_2，GTX_3，STXおよびneoSTXでは50nMまで，またGTX_1，GTX_4およびTTXでは100nMまで成立する。蛍光反応はTTXに比較してPSP各成分の方が強い。

OPAの検出限界はTTXで1－2nM，PSPで0.1－1nMである。

5. 毒性試験

前記のようにしてHPLCを実施する。この間OPA試薬の送入は遮断する。カラムに標準液または試料液（後述）を注入した後，溶出液を0.5ml宛分取し，マウスに腹腔内投与して毒性を調べる[13]。

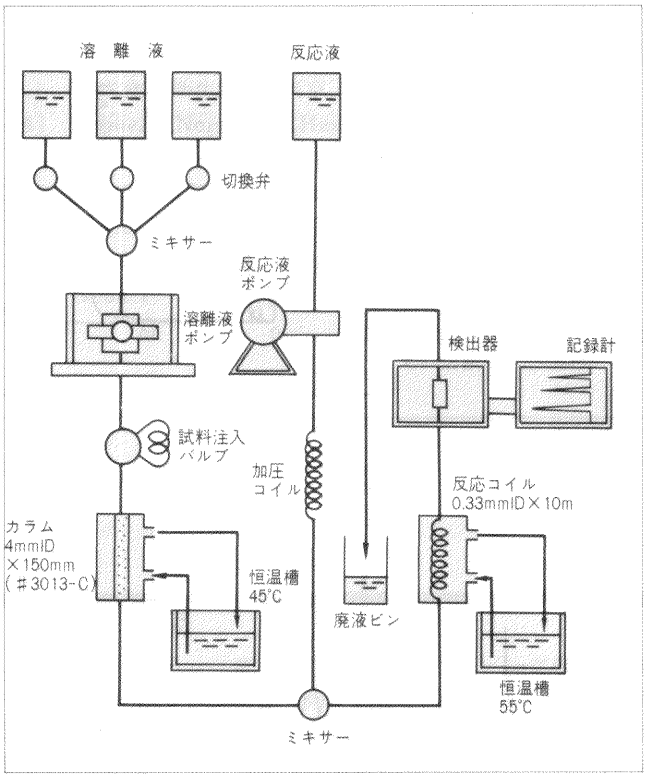


図2 分析システムの流路図

6. 薄層クロマトグラフィーと電気泳動

HPLCによって分離した毒の同定はシリカゲル60F_{254}プレート（Merck）を用いるTLC法とセルロースアセテート膜（Chemetron）を用いる電気泳動法によって行う[14]。

7. マフグおよびホタテガイ中の毒の定量

マフグおよびホタテガイの毒抽出液中にはOPA反応を阻害する物質が多量に含まれるので，あらかじめこれを除く必要がある。以下に，毒の抽出・精製法について述べる。

マフグ（*Fugu vermicularis porphyreus*）の卵巣100g（10,000MU）またはホタテガイ（*Patinopecten yessoensis*）の中腸腺5g（11,500MU）を酢酸メタノール[13]で抽出する。各抽出液をクロロホルムで脱脂後，活性炭処理する。TTXはAmberlite IRC－50（NH_4^+）カラムで[15]，またPSPはBio-Gel P-2カラム[16]で部分精製する。この操作により通常20－30%の毒性が失われる。次にこれを凍結乾燥後，1mlの水に溶解し，

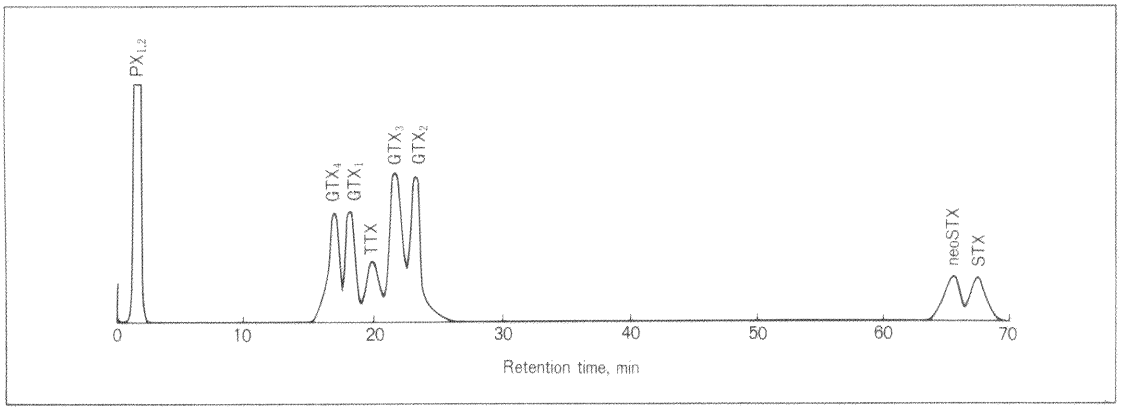


図3 毒標準液の溶出パターン。標準液1μl中にTTX 20nM，PX_1とPX_2を各1nM，GTX_1，GTX_2，GTX_3，GTX_4，STXおよびneo STXを各5nMづつ含む。

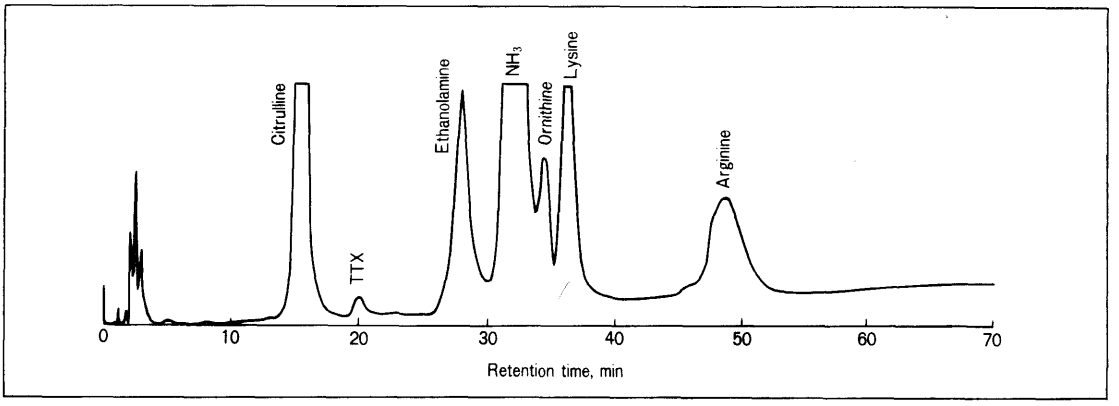


図4 マフグの部分精製TTX (8MU/μl) の溶出パターン

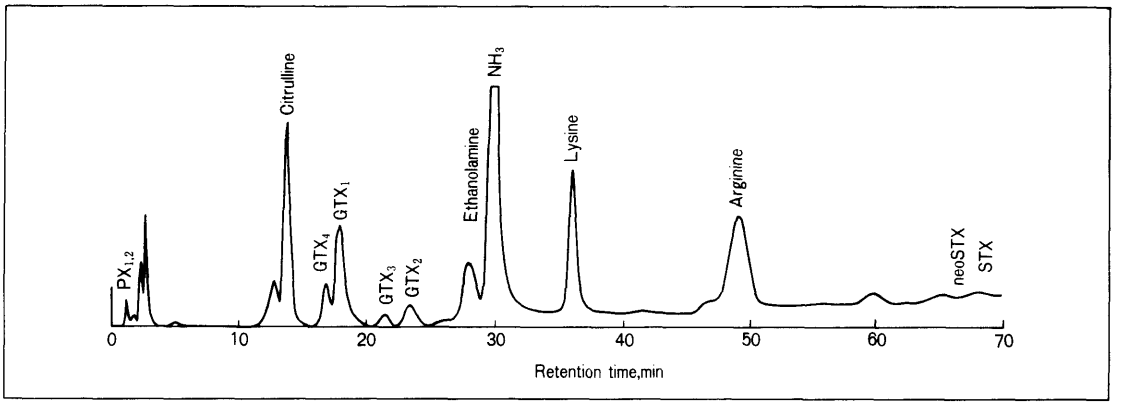


図5 ホタテガイの部分精製PSP(4MU/μl)の溶出パターン

表2 マフグ卵巣中のTTX，およびホタテガイ中腸腺中のPSP各成分の含量

Toxin	Per g of puffer		Per g of scallop	
	nM	MU	nM	MU
TTX	62	100	—	—
GTX_1	—	—	590	1210
GTX_2	—	—	648	504
GTX_3	—	—	215	470
GTX_4	—	—	119	67
STX	—	—	5	8
neo STX	—	—	3	24
PX_1+PX_2	—	—	116	17

前述のHPLCによって分析する。日立ゲル #3013-Cカラムからの**TTX**および**PSP**成分の溶出パターンを**図4**および**図5**に示す。

マフグ卵巣の場合には，OPAと反応する多数の成分が認められるが，保持時間20分の成分のみが，マウスに対して毒性を示し，TTX標品の保持時間とも一致した。ホタテガイ中腸腺の場合にも，同様な傾向がみられるが，ほとんどの毒性がGTX_1, GTX_2, GTX_3, GTX_4, STX, neo STXに相当する6つのピークに集中した。有毒成分および主要夾雑物の同定はTLC，電気泳動，アミノ酸分析等によって行った。マフグ卵巣およびホタテガイ中腸腺中のTTXおよびPSP各成分の含量を**表2**に示す。

マフグ卵巣には，62nM/gのTTXが含まれる。ホタテガイ中腸腺ではGTX_1, GTX_2およびGTX_3が有毒成分の大半を占めるが，$PX_{1,2}$やGTX_4もいくらか存在した。STXやneo STXは極く僅かであった。

8. 定量阻害物質

前記のようにOPAは第1級アミンと反応するため，α-アミノ化合物が多量に存在すると，毒の定量は阻害される。TTXまたはPSPの部分精製物中に検出される主要な阻害物質はシトルリン，エタノールアミン，リジン，オルニチン，アルギニン等である。これらの物質が10nM以上存在すると毒の検出は困難となる。アンモニアイオンも100μM以上存在すると問題となる。

9. 精度

定量を5回以上繰り返して得られる相対標準偏差はTTXにつき±2.5%, GTX_1につき±3.5%であった。他のPSP成分に対する定量誤差は1−50mMの濃度範囲で5%以内であった。

10. おわりに

有毒魚介類の摂取による食中毒はしばしば死にいたる。特に問題となることが多いTTXやPSPを迅速かつ正確にモニターすることは，食品衛生ないし公衆衛生上，極めて重要である。以上に紹介したこれらの毒の定量法はこのような要望に応えるものと思われる。

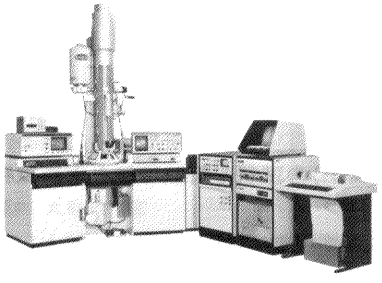
参考文献

1) Bates, H.A.,Rapoport,H.：J. Agr. Food Chem.,**33**,237 (1975).
2) Nunez, M.T.,Fischer, S.,Jaimovich,E.：Anal. Biochem., **72**, 320(1976).
3) Buckley, L.J.,Ikawa,M.,Sasner,J.J.,Jr.：J. Agr. Food Chem.,**24**, 107(1976).
4) Bates,H.A.,Kostriken,R.,Rapoport,H.：J.Agr.Food

Chem.,**26**, 252(1978).
5) Buckley,L.J.,Oshima,Y.,Shimizu,Y.：Anal. Biochem., **85**, 157(1978).
6) Shoptaugh,N.H.,Carter,P.W., Foxall,T.L.,Sasner, J.J.,Jr.,Ikawa,M.：J. Agr. Food Chem.,**29**, 200(1981).
7) Yasumoto,T.,Nakamura,M.,Oshima,Y.,Takahata,J.：Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.,**48**, 1481(1982).
8) Onoue,Y.,Noguchi,T.,Nagashima,Y.,Hashimoto,K., Kanoh,S.,Ito,M.,Tsukada,K.：J.Chromatogr.,**257**, 373 (1983).
9) Roth,M.：Anal. Chem.,**43**, 880(1971).
10) Simons,S.S.,Jr.,Johnson,K.F.：J. Org. Chem.,**43**, 2886(1978).
11) Onoue,Y.,Noguchi,T.,Maruyama,J.,Hashimoto,K.,Seto, H.：J. Agr. Food Chem.,**31**, 420(1983).
12) Benson,J.R.,Hare,P.E.：Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **72**, 619(1975).
13) 厚生省環境衛生局監修：食品衛生検査指針II(食品別), 日本食品衛生協会, 東京, (1978), pp. 232-244.
14) Onoue,Y.,Noguchi,T.,Hashimoto,K.：Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.,**46**, 1031(1980).
15) Sheumack,D.D.,Howden,M.E.H.,Spence,I.,Quinn,R.J.：Science, **199**, 188(1978).
16) Onoue,Y.,Noguchi,T.,Maruyama,J.,Hashimoto, K., Ikeda,T.：Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.,**47**, 1643(1981).

Topics

H-8020形 日立電子線エネルギー分析装置



H-8020形日立電子線エネルギー分析装置を装着したH-800形日立電子顕微鏡

近年，透過型電子顕微鏡は，原子像を観察できるような高分解能化や物質の形態を観察するだけでなく元素分析まで行える機能が要求されています。

H-800形日立高性能200kV総合分析電子顕微鏡はこれらの要求に応えるべく開発されました。このH-800形電子顕微鏡の付属装置として，新形電子線エネルギー分析装置H-8020形を製品化しました。

電子線エネルギー分析装置は，試料を透過した電子線のエネルギースペクトルを測定し，微小部の元素分析を行うためのものです。特に軽元素の分析に有利で，原子間の化学結合状態の解析も可能です。本装置のH-8020形電子線エネルギー分析装置とX線分析装置を共用することによってリチウムからウランまでの全ての元素分析が可能となり，H-800形電子顕微鏡は，一層充実した総合分析装置となります。

本装置は，透過電子による信号の検出効率を良くするため扇形の磁界形立体収束方式のマグネット設計を行っております。また，電子線エネルギー分析装置専用の光軸調整装置，非点収差補正装置を設けエネルギー分解能を高めました。これにより加速電圧200kVにおいて2eVの高分解能も可能となりエネルギースペクトルの微細構造が観察できます。またマグネットの励磁電流をデジタル制御しその値をデジタル表示することで，任意のエネルギー値に対応する電流値に容易に設定できます。更に本装置では，エネルギー分解能を出すのに便利なスペクトルモニタ用CRT，メインピークが自動的に検出されるオート・メイン・ピーク・サーチ，自動的に増幅器のゲインが切り替るオート・ゲイン・コントロールなどの新機能を備え，操作性の大幅な向上を図っています。

本装置には，X線分析装置(Kevex社7000)と接続しエネルギースペクトルの記憶，データ処理，プリントアウトも可能な機能があります。データ処理には，スペクトルの平滑化処理，バックグラウンドの消去，エネルギースケールの設定などがあり，検出信号の強度カウント表示も可能です。

本装置とロック・イン・アンプを用い，特定のエネルギー損失のある透過電子線だけによるマッピング像を観察できる機能もあります。電子線が物質(試料)を透過する際，その物質内の元素特有のエネルギー損失を受けます。従ってこのエネルギー損失のある透過電子線によるマッピングは，元素の分布状態を表わす像として観察できます。

本装置を用いる分析モードの電子光学系はH-800形電子顕微鏡に内蔵されているCPUによって，この分析モードに最適な条件に制御されています。また，観察モード／分析モードの切換も瞬時に可能で操作性の向上を図っております。

■ 仕様及び構成

(1) エネルギー分解能
4eV(2eV attainable) at200kV.
(2) エネルギー走査範囲
0～5keV(6段切換)
(3) 加速電圧
75, 100, 150, 175, 200kV(加速電圧連動)
(4) 分析部
扇形磁界形立体収束方式マグネット
(5) 入射絞り
700, 500, 250, 100, 50, 30 $\mu\phi$
(SA Apt. 兼用)
(6) 出射絞り
0～0.5mm 連続可変
(7) 表示装置
スペクトルモニタ用CRT
X-T レコーダ(接続用アンプ必要)
Kevex CRT*(接続用アンプ必要)
H-8010 CRT*(マッピング用ロックインアンプ必要)
＊印：オプション

621.385.833.28 : 681.323

解　説

S-570形日立走査電子顕微鏡

HITACHI Model S-570 Scanning Electron Microscope

斉藤　尚武*　大高　正*　山田　理*　山田　満彦**　和田　正夫**

（昭和58年4月11日受理）

1. はじめに

超高分解能，大形試料室，高精度自動化機能を特長とするコンピュータ制御の汎用形走査電子顕微鏡「S-570形」を開発した。

図1に本装置の外観を示す。

走査形電子顕微鏡は，医学，生物や各種材料の研究，開発部門に使用されてきたが，現在では半導体の検査をはじめ，生産に直結した分野まで利用されてきている。

このような新しい時代のニーズに応えるため，S-570形は永年つちかってきた電子光学技術と最新のコンピュータ技術を結集して，①超高分解能，25Å（LaB_6電子銃），35Å（W-ヘアピン形熱電子銃）を実現，②最大150mm径（6インチ）の大形試料を搭載可能，③コンピュータ制御によるオートフォーカス，オートブライトネス／コントラストコントロールをはじめとする大幅な自動化機能，④無蒸着試料観察用の低加速電圧（0.5kV～3kV），⑤材料分析に不可欠なX線分析装置へのシステムアップ等多くの特長を有している。

なお，本装置の完成により，先に発売した電界放射形走査電子顕微鏡「S-800形」[1)2)]，X線マイクロアナライザ「X-650形」[3)]および普及形走査電子顕微鏡「S-510形」とで，コンピュータシリーズが完成した。

2. 特長

2.1 超高分解能，25Å（LaB_6），35Å（W）を保証

図2-aに示す如く，収差の少ない高性能対物レンズと，TTL（Through the Lens）方式による高効率な二次電子検出器の完成により，二次電子像の分解能を大幅に向上することができた。

図1　S-570形走査電子顕微鏡（EDX形X線分析装置を含む）

対物レンズは強励磁方式を採用し，試料のワーキングディスタンス（WD）位置に対して，従来からある高分解能領域（HR-Zone）に，新しく超高分解能領域（UHR-Zone）を追加した。これにより**図2-b**に示すごとく，大形試料でもUHR-Zoneにて，超高分解能観察が可能になった。

図3はLaB_6形電子銃（オプション）を用いた場合の磁気テープ（金蒸着付）による二次電子像の分解能写真である。

2.2 最大150mm径（6インチ）の試料を搭載可能な大形試料室と各種試料ステージ

研究，開発をはじめ品質管理までSEMの用途は拡大しており市場ニーズも多様化している。これに応えるため外形

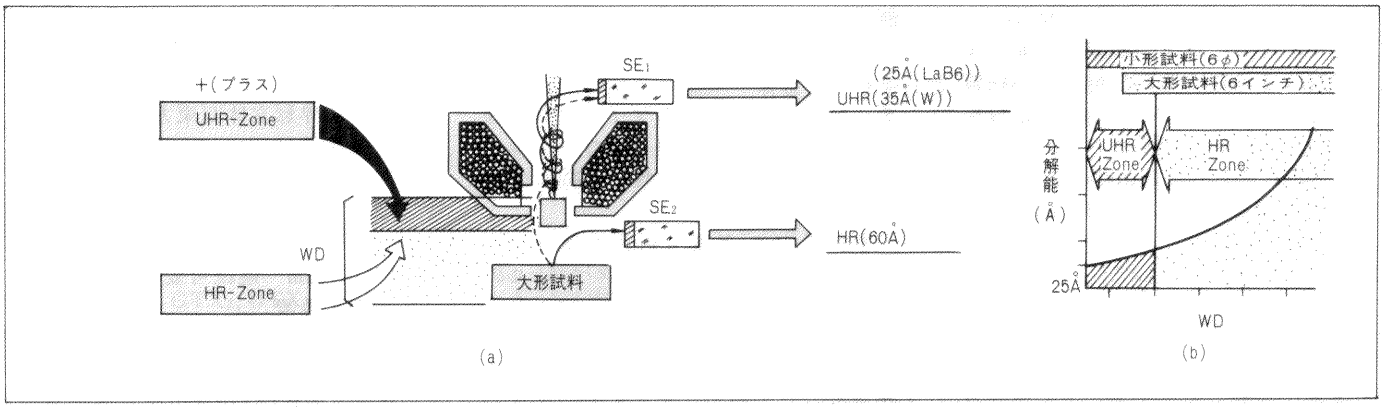


図2　(a) TTL方式によるDual SE Detection System.　(b) WDと試料サイズおよび分解能領域

*　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 応用技術センター

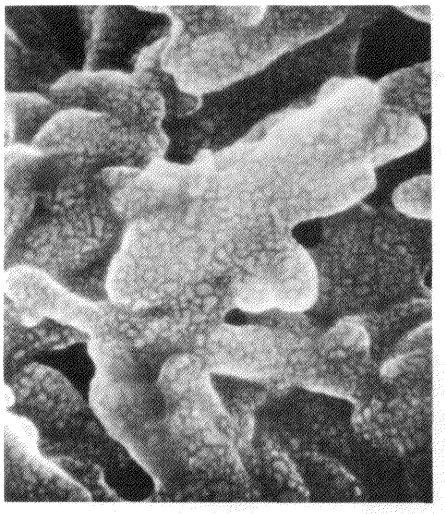


図3　二次電子像分解能(LaB_6) 試料：磁気テープ(金蒸着)

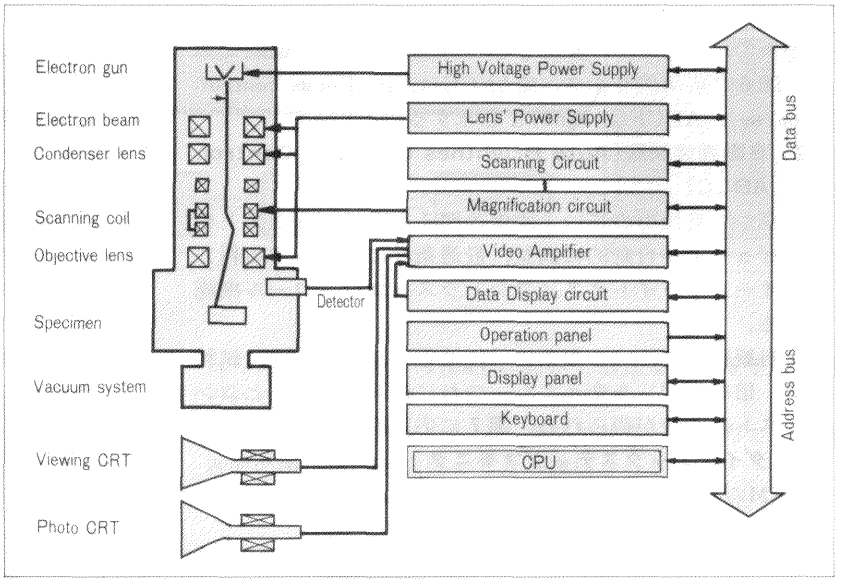


図5　S-570形日立走査電子顕微鏡の構成

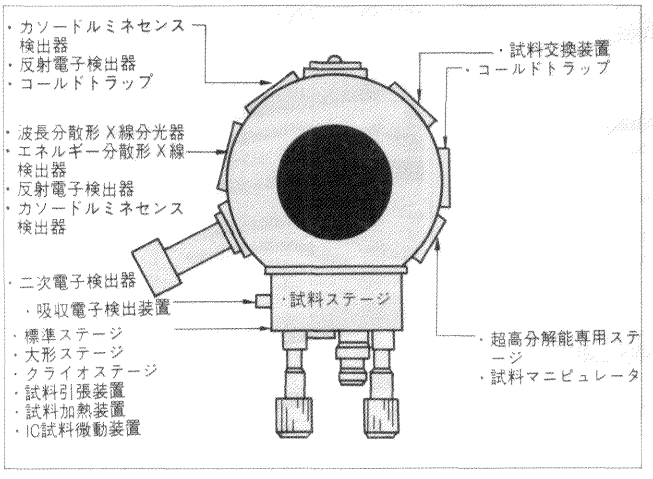


図4　大形試料室

290mmϕの大形試料室を標準装備し，**図4**に示す如く各種の検出器や，各種の試料ステージを取付け可能とした。

試料ステージの基本構成は標準ステージと大形ステージであり，両者を選択できる構成としてある。尚エネルギー分散形X線分析装置(EDX)や波長分散形X線分析装置(WDX)を取付けることにより，微小部X線分析装置(EPMA)としてシステムアップすることができる。

3.　コンピュータ制御による大幅な自動化

本装置の構成図を**図5**に示す。SEMの各種操作条件がコンピュータ制御により自動化されており，その代表例を下記する。

3.1　スーパーオート・フォーカス(AFC)

視野選択，試料高さの相違，試料変換，ワーキングディスタンス(WD)の切換などで，CRT上の像がどんなに焦点ボケの激しい状態でも，ボタン操作ひとつでコンピュータ

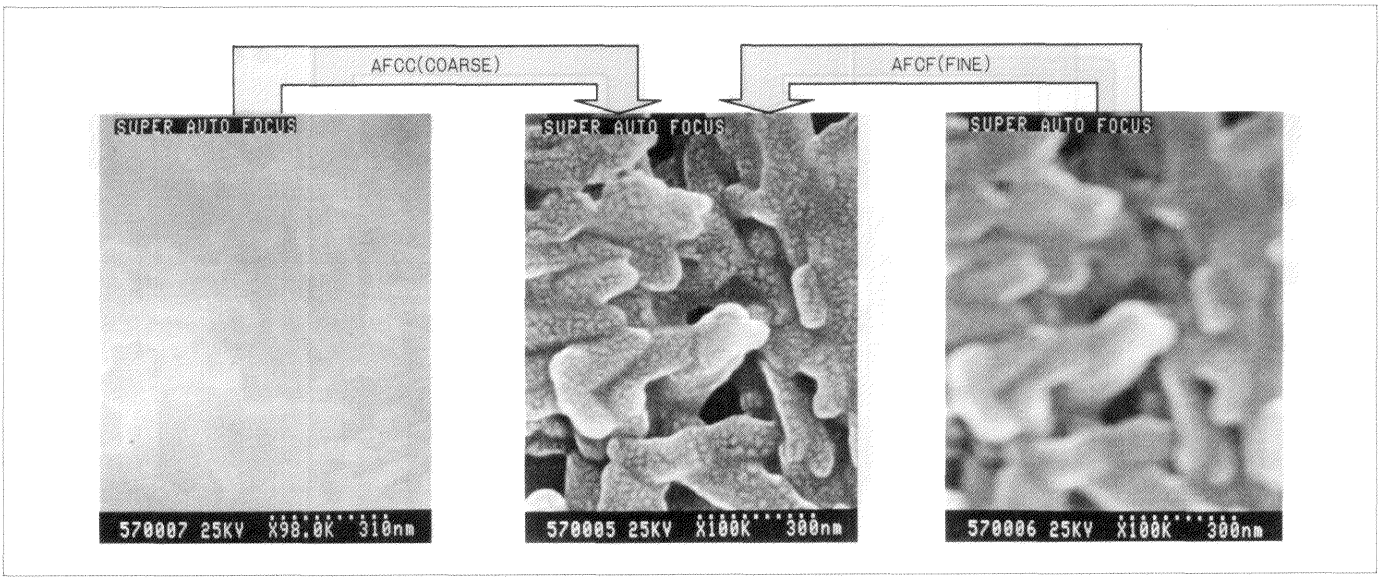


図6　スーパーオートフォーカス

が正焦点位置を正確にキャッチし，低倍率から数万倍の高倍率まで，シャープな画像をCRT画面に再現する機能である。**図6**に応用例を示す。尚AFCCはAuto Focus control (Coarse)，AFCFは(Fine)を意味する。

3.2 自動画像調整(Auto Brightnes Contrast Control, ABCC)

観察や写真撮影のさい，画像の明るさ・コントラストをコンピュータが自動的に調整，最適条件にセットする新方式のオートブライトネス／コントラストコントロール機能である。

試料観察のいろいろな条件（加速電圧，照射電流，試料位置，倍率など）を変えても，つねに最適な明るさとコントラストの画像が得られる。**図7**に応用例を示す。

3.3 ダイナミックスティグマモニタ

SEMの操作の中で非点収差補正は最も熟練を要するものである。ダイナミックスティグマモニタは，CRT画面上に表示されるX, Yクロスラインに焦点の合っている部分を合わせるだけで，非点収差補正ができる新しい方式である。**図8**に実例を示す。

3.4 オートスタート

図9に示す如く，HV-ONスイッチの操作のみで自動的に加速電圧の印加，フィラメント点灯，ABCC，AFCが動作し，フォーカスの合った像がCRT上に写し出される。観察倍率をプリセット(Low，Highの2点セット可能)しておくことにより，視野選択後，すぐ写真撮影が出来，SEM操作の大幅なスピードアップが図れた。オートスタートは，始動時の操作を簡単にしたばかりでなく，頻繁に行う試料交換後の操作に有用である。

3.5 オートフォトモード

写真撮影を行う場合，PHOTOスイッチを押した後の自

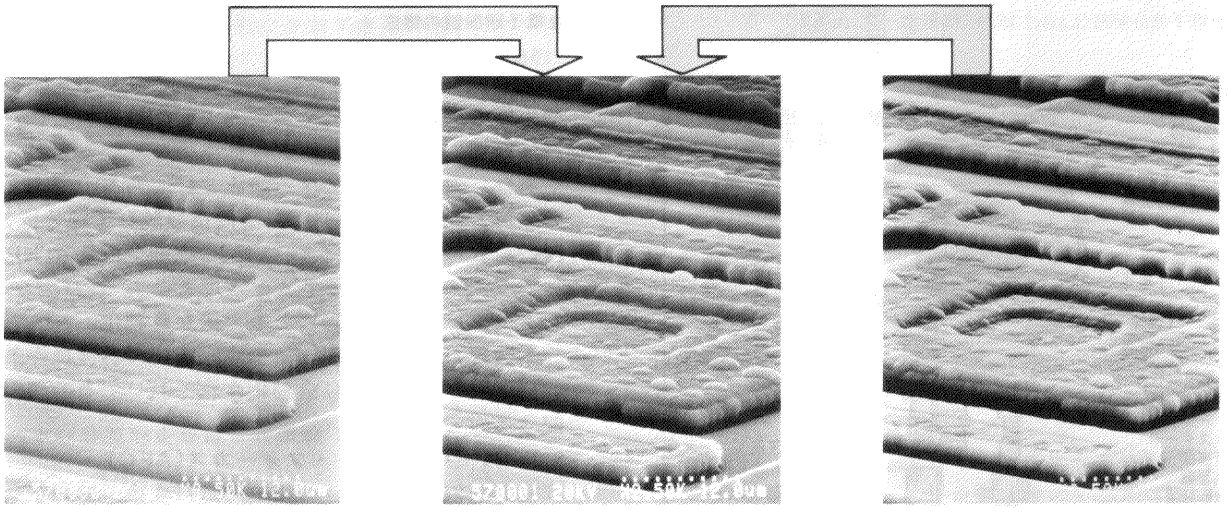


図7 オートブライトネス・コントラスト コントロール(ABCC)

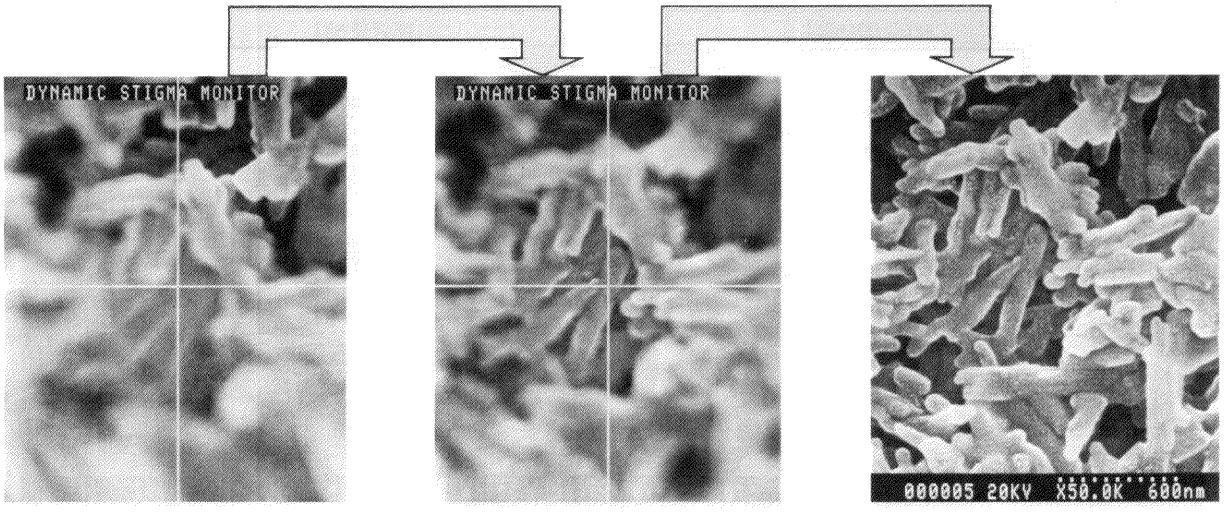


図8 ダイナミックスティグマモニタ

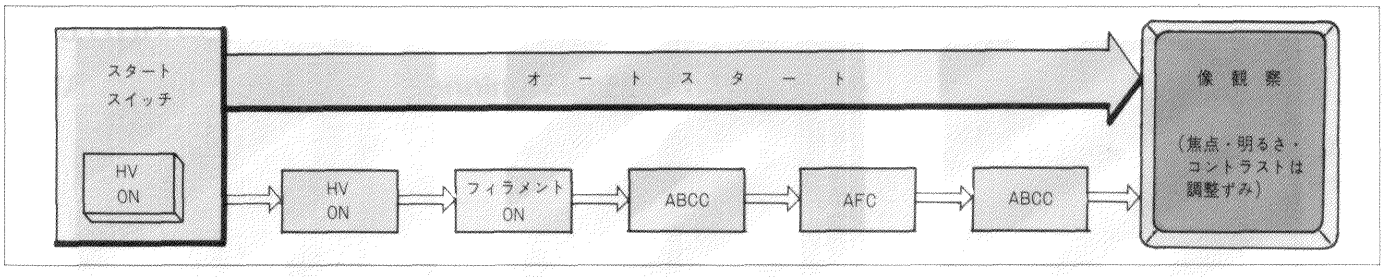


図9 オートスタート

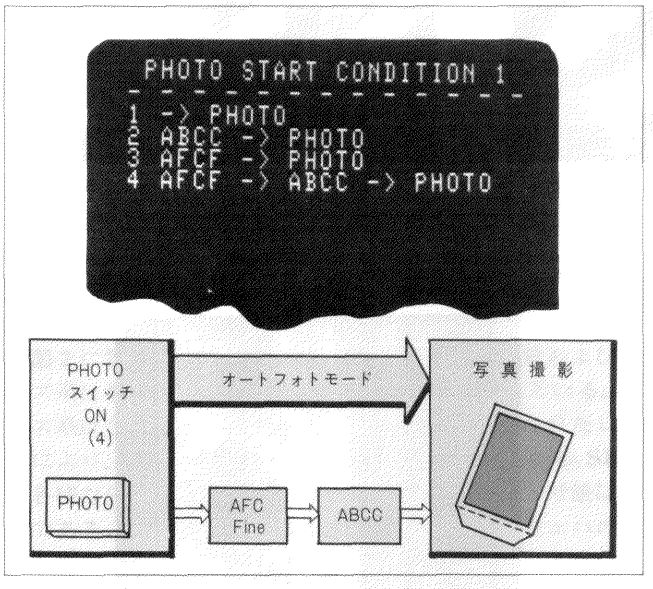


図10 オートフォトモード

動操作条件が**図10**に示す如く，1～4まで選択可能である。例えばNo.4の条件をセットすると，PHOTOスイッチ ON後，自動的にAFCF→ABC→PHOTOと動作し，多少ボケた像や，明るさ，コントラストが不十分な像で観察していても，写真撮影は適正条件で行われる。したがって，観察試料の条件にもよるが，前記オートスタートとオートフォトモードの組合せ，すなわち2個のスイッチ操作のみで，写真撮影まで完了できる。

3.6 汎用キーボード

Ten key入力により，加速電圧，ワーキングディスタンス，プリセット倍率，フィルムナンバー，フォトスピード等のSEMを操作するための各種条件がプリセット出来る(**図11**)。またTen keyにより，画像中の任意の場所に文字やデータを表示する機能も標準装備である。

3.7 低加速電圧(0.5kV～3kV)の100Vステップ可変

低加速電圧で観察すると，非導電性試料でもチャージアップがなく，また電子線によるダメージも少なくかつ極表面構造の二次電子像を見ることができる。**図12**に加速電圧の可変ステップを示す。

4. 応用例

本装置を用いて撮影した2，3の応用例を紹介する。

図13はSiウエハー上のレジストパターンを，加速電圧15kV，3kV，1.5kVと変化させて撮影した例である。15kVでは，レジストが透けて見え，3kVではチャージアップして白く光ってしまい，1.5kVにおいて適正な二次電子像が得られる。

図14はV-LSIのV字形状の溝部を観察したもので，V字表面の微細構造が底部まで良く観察されている。

図15は蝶の鱗粉を高倍率に拡大した写真である。

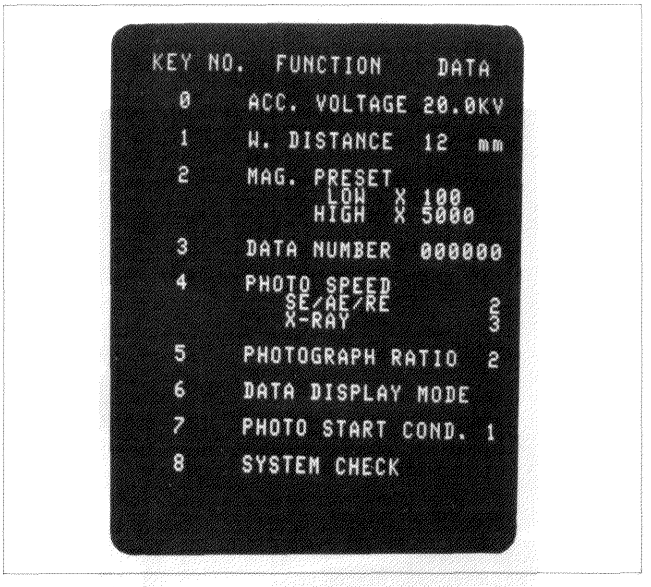


図11 汎用キーボード

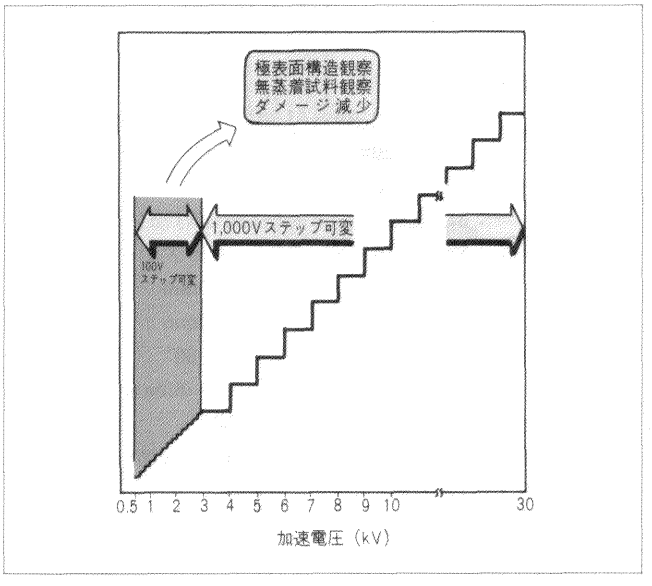


図12 低加速電圧の100Vステップ可変

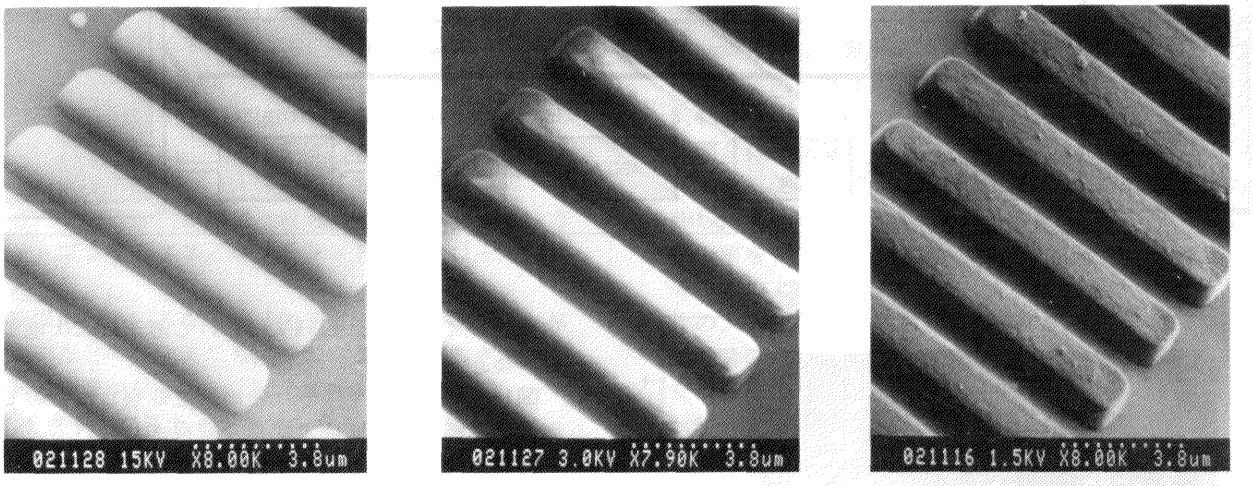


図13 Siウェーハ上のレジストパターン

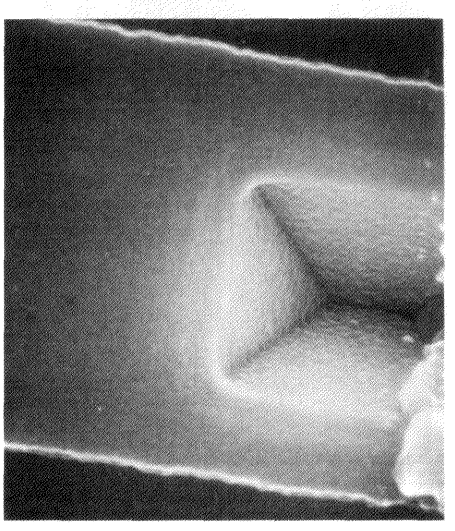


図14 V-LSI

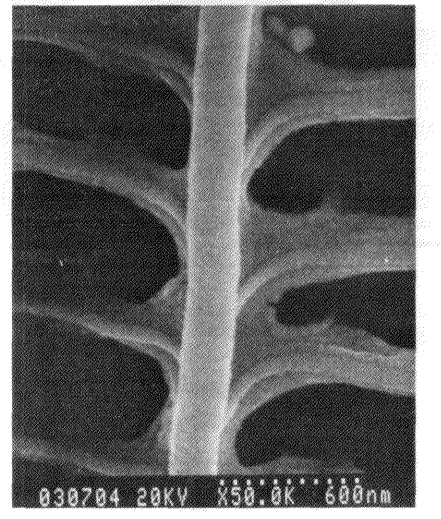


図15 蝶の鱗粉

5. 主な仕様

分解能 ：35Å(W), 25Å(LaB_6：オプション)
倍率 ：×20～200,000(標準ステージ)
×12～200,000(大形ステージ)
レンズ系 ：3段電磁レンズ系(強励磁対物レンズ)

試料ステージ：	標準ステージ	大形ステージ
X移動	40mm	100mm
Y移動	40mm	50mm
傾斜移動	－20°～＋90°	0～60°
Z移動	5～35mm	20～60mm
回転移動	360°	360°
試料サイズ(最大)	150mm径	150mm径

観察用CRT：12"大形
撮影用CRT：高分解能形
操作モード：オートフォーカス，ダイナミックスティグマモニタ，自動画像調整(ABCC)，全自動データ表示，キー入力データ／文字表示，極性反転，ガンマコントロール
真空排気系：全自動排気

6. おわりに

本装置は，SEMの基本性能である分解能の向上と，大形試料観察を可能にし，さらにコンピュータ制御による大幅な操作性の向上を実現した。これらの性能を生かし，研究・開発部門のみならず，品質管理等のインライン用として幅広い分野に利用され，より高度の研究・開発および，品質の向上に大いに役立つものと期待している。

参考文献

1) 斉藤尚，中泉，山田：SI-News Vol.26, No.1(1983)
2) 斉藤尚，中泉，森 ：第38回日本電子顕微鏡学会予稿集(1982)
3) 大高，神田 ：SI-News Vol.25, No.1(1982)

621.385.833.28::681.323

S-510形日立走査電子顕微鏡

HITACHI Model S-510 Scanning Electron Microscope

古屋　寿宏*　片桐　信二郎**

（昭和58年4月11日受理）

1. はじめに

走査形電子顕微鏡（以下SEMと略す）は，各種試料表面の微細形状の観察および元素分析用の装置として，研究所における基礎研究から，各種の産業分野における応用研究の分野において広く使用される様になった。広範な分野において多数の人が高精度の測定を容易に行うためには，SEM像の分解能等の基本性能の他に，確実度の高い自動化が重要な要素となる。日立製作所では1981年に，世界初の大幅なコンピュータ制御を導入した高機能のS-520形SEMを開発し，好評を得ている。今回，ルーチン分析および観察用にS-510形SEMを開発した。**図1**に外観図を示す。

2. 電子光学系・試料ステージ・真空排気系

図2に電子光学系の構成概略図を示す。電子銃およびレンズ系は最大25kV迄の加速電圧により設計されている。レンズ系は3段縮小方式を採用し，高精度に加工されたレンズにより，二次電子分解能7nm（70Å）を実現している。SEMが各種な分野に利用される場合に，試料の形状・寸法は多種である。特に半導体の分野においては大形のウェハの観察が重要である。S-510形SEMにおいては4インチ直径のウェハまで観察可能である。又，S-510形SEMにおいては大形試料室を備え，X線検出器（EDX）および反射電子検出器等4個まで取り付けが可能である。又，試料ステージは大形ステージ（4インチ用），小形ステージ（60mm用），クライオ（冷却）ステージ等の使用が可能である。真空排気は大形・高速排気ポンプ（400l/sec）を用いた自動排気方式により，高真空を実現している。

3. コンピュータ制御ディスプレイ・システム

図3にディスプレイ・システムの構成を示す。各回路はアドレスバスおよびデータバスを経由した信号によりコンピュータにより制御され，後述の各種機能を実現している。

3.1 スーパーオートフォーカス

分解能，焦点深度，低倍率，試料形状等の条件により，対物レンズと試料との距離は大幅に選択されあるいは変化する。そしてピントの合った像を得る為に，対物レンズの焦点は試料表面上に正しく調整される必要がある。広い作動距離の変化に対応する，短時間・高精度な焦点調整操作は熟練を要し，自動焦点調整の開発が望まれていた。

SEMの像において，l：焦点深度（m），r：CRT上での目の分解能（0.2mm），M：像の倍率，d：電子プローブ直径（2～20nm），a：対物レンズ絞り半径（0.05～0.1mm），D：対物レンズ絞りと試料との距離（10～40mm），α：対物レンズの

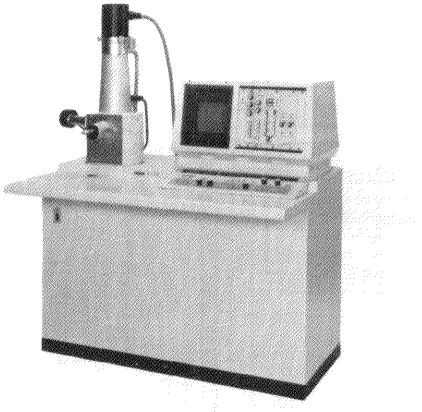


図1　S-510形走査電子顕微鏡

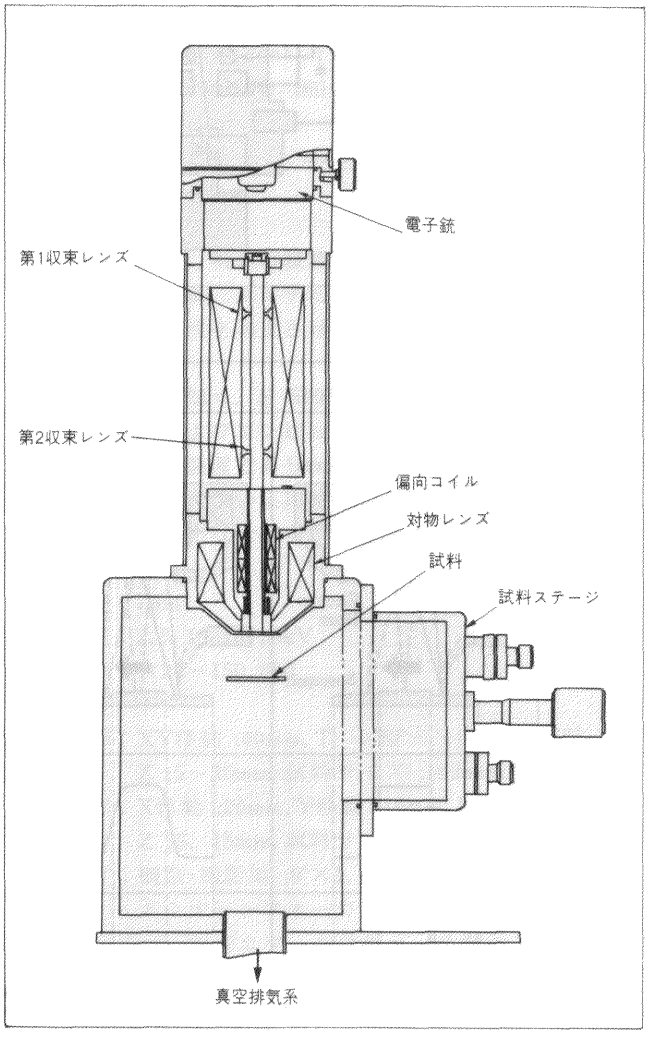


図2．S-510形SEM電子光学系構成概略図

*　日立製作所 那珂工場 電子装置設計部
**　日立那珂精器 設計部

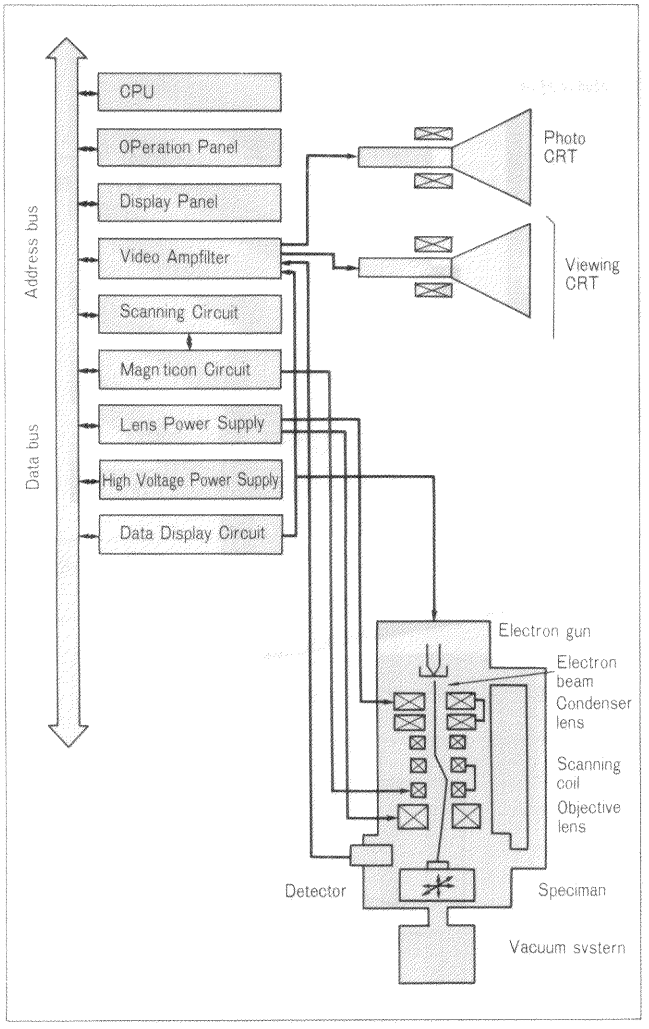


図3. ディスプレイシステム

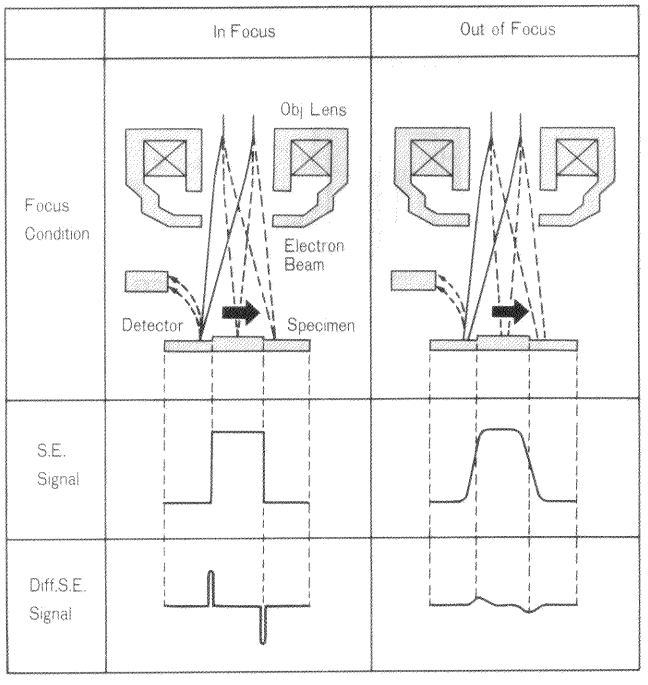


図4 焦点の検出

開き半角(rad)としたとき焦点深度は次式で表わされる。

$$l=[(r/M)-d]/\alpha,\quad \alpha=a/D$$

ピントの合った像を得る為には倍率およびαにより決まる焦点深度範囲内に，焦点調整を行う必要があり，高倍率において，より高精度を要する。

図4において電子ビームを試料上で走査させた場合，正焦点条件では二次電子(SE)信号はシャープな波形となり，その微分信号波高値は最大となる。対物レンズ励磁電流は**図5**の如く弱励磁から強励磁に増加され磁路のヒステリシスの影響を除いている。**図6**に本システムの構成を示す。二次電子信号の演算制御及び記憶，正焦点の判断はコンピ

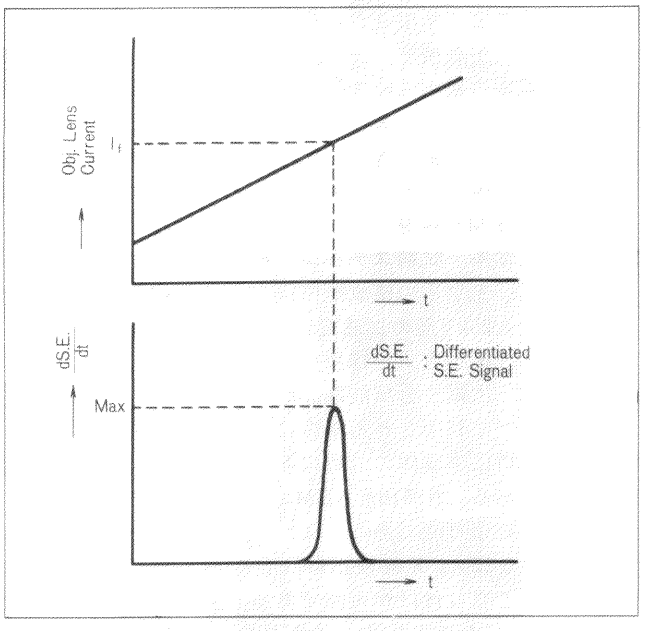


図5 オートフォーカスの原理

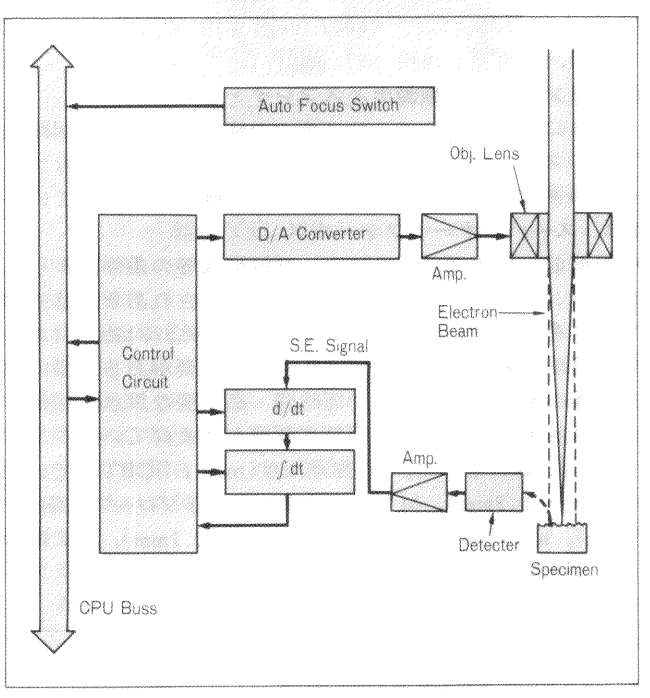


図6 オートフォーカスシステムの構成

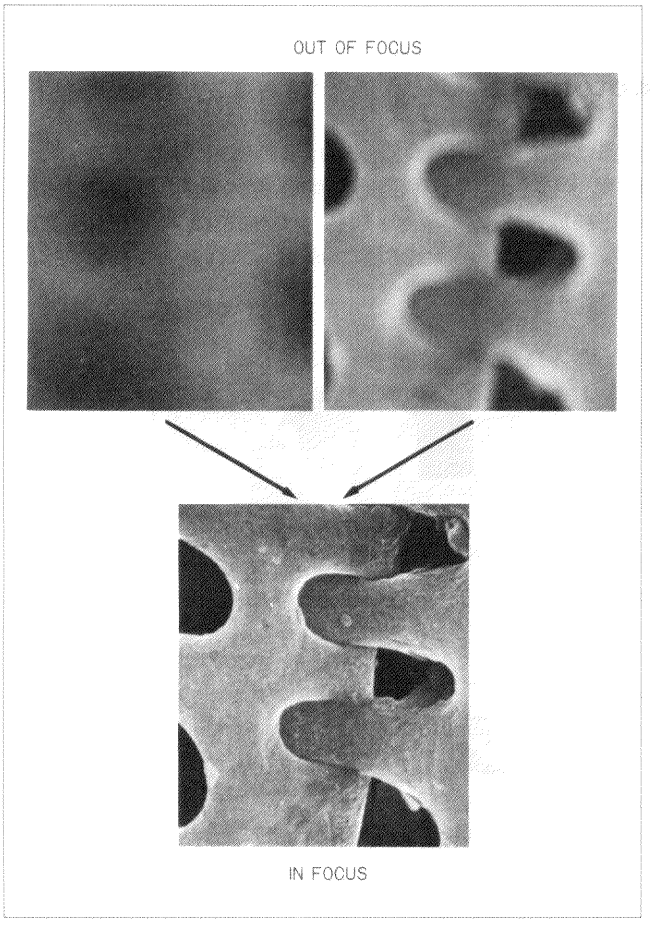


図7　オートフォーカスの応用例

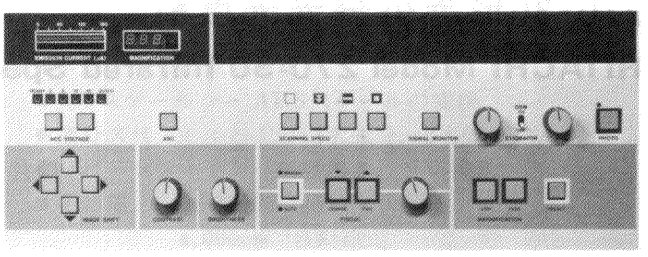


図8　操作パネル外観図

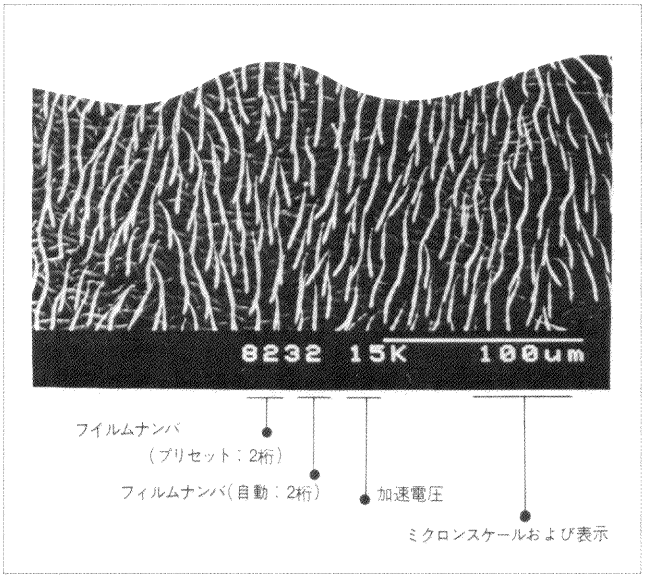


図9　全自動データ表示例

ュータにより実行され，最適対物レンズ励磁電流がコンピュータの指令により設定される。

S-510のオートフォーカスは作動距離5～35mmの広範囲で，約5万倍迄の倍率範囲で自動焦点調整を可能とした。

図7にオートフォーカスの応用例について示す。

3.2　倍率切替制御

S-510形SEMにおいて像の倍率は20倍から150,000倍迄の広い範囲に選択可能である。倍率の選択は操作パネル上のツインキー(UP/DOWN)により行い，倍率値はディジタル表示器上に表示される。SEMにおける倍率は試料上における電子線の走査幅で決定される。SEMにおいては各種形状・寸法の試料が対象され，試料の材質および測定目的により電子線の加速電圧が選択される。上記の条件において所定の倍率の像を得る為にS-510形SEMにおいては偏向コイル電流の値を，各種条件に基いてコンピュータが計算を行い，設定している。本方式により端数のない値の倍率の像の表示を可能とし，観察，操作およびデータ整理を容易化した。またCRT上には試料の大きさを示すスケールをフィルム番号および加速電圧値と共に表示し，更にこれらの表示は写真上に写し込まれ，データの整理および保管に有効となった。

図8に操作パネル外観図，**図9**にデータ表示例を示す。

3.3　他の機能

像を表示する為のCRTには緑色の蛍光体を用い，S/Nの良いTV像により，明るい設置環境における観察を容易とした。また自動画調，ダイナミックスティグマモニタ等の導入により，操作性を向上させた。

4.　まとめ

以上説明した如く，S-510形SEMは当社の電子光学，真空，電子回路およびコンピュータの各種先端技術を結集させて開発された装置であり，SEMとしての基本性能と操作の容易性により，広い応用分野における活用が期待できる。最後に本装置の主な仕様を下記に示す。

5.　主な仕様

分 解 能：7nm
加速電圧：2, 5, 10, 15, 25kV
倍　　率：×20～150,000
試料ステージ：
　大　形：XY移動 ;40mm, T; －20°～＋90°, R ;360°,
　　Z ;5～35mm, 試料サイズ ;102mm径(最大)
　普及形：X移動 ;20mm, Y移動 ;10mm, R ;360°,
　　Z ;5, 15mm, 試料サイズ ;60mm径(最大)
C R T：観察・撮影用 ;9"×1, 撮影専用×1(オプション)
操作モード：オートフォーカス，ダイナミックスティグマモニタ，全自動データ表示

681.785.423.3

270-30形赤外分光光度計

HITACHI Model 270-30 Infrared Spectrophotometer.

松井 繁* 松尾 渉* 木元 尚志* 桑名 勉** 石川 信*

(昭和58年3月24日受理)

1. はじめに

赤外吸収スペクトルの解読による定性定量分析が一般化されてから，赤外分光光度計の普及は目覚ましいものがある。国内においては，1960年にローコストで手軽に使用できる普及形赤外分光光度計が市販されるとともに需要を喚起し，特に，有機化合物の分析には欠くことのできない装置として定着してきた。

装置としては，4000～400cm^{-1}(2.5～25μm)領域用が最も広く普及している。

1965年にプリズム分光器から回折格子分光器に移行してからは，基本性能のレベルアップはなく，分散形分光器としては現在成熟期にある。こうした情勢の中で，コンピュータ技術の発展はめざましく，パーソナルコンピュータとの接続によるデータ処理を主体とした開発は進められてきたが装置自身の測光法については，古くから光学的零位法のままであった。

本装置は，コンピュータによる演算処理技術を充分に活用して，赤外分光では困難とされていた直接比法（コンピューティング・レシオ法）を導入して性能向上を図り，更にCRTとグラフィックプリンタを標準搭載し，数々の新機能を加え，ルーチン分析から研究用まで広い用途に応じられる普及形の赤外分光光度計である。

以下，270-30形赤外分光光度計の構造，特長，仕様，測定例などについて述べる。

2. 構造

図3に，本装置の基本構造を示す。

光源（LS）からの光は，対照光（R）と試料光（S）に分かれ試料室を通過した後，回転ミラー（SECTOR）によって交互に分光器に入射する。分光器を出射した光は干渉フィルタ（F）を透過し，検知器（TC）にて電気信号に変換され，アナログアンプ（AMP），A-Dコンバータを経て演算部に入る。演算部では，R信号とS信号を分ける処理を行い，次に両信号による比率演算処理を行った後，その結果をCRTまたはPRINTERに表示する。

操作面においては，単純化を図り，手前に配置された操作パネル(KEYBOARD)により，装置の操作や測定したデータの波形処理などをCRTと対話しながら行うことができる。

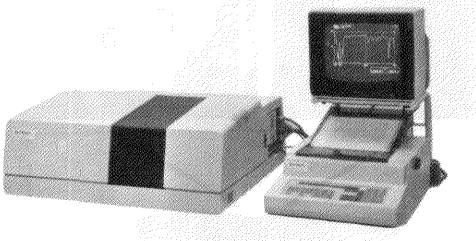


図1 270-30形赤外分光光度計

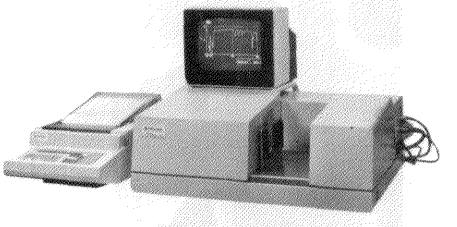


図2 レコーダを見やすくした配置

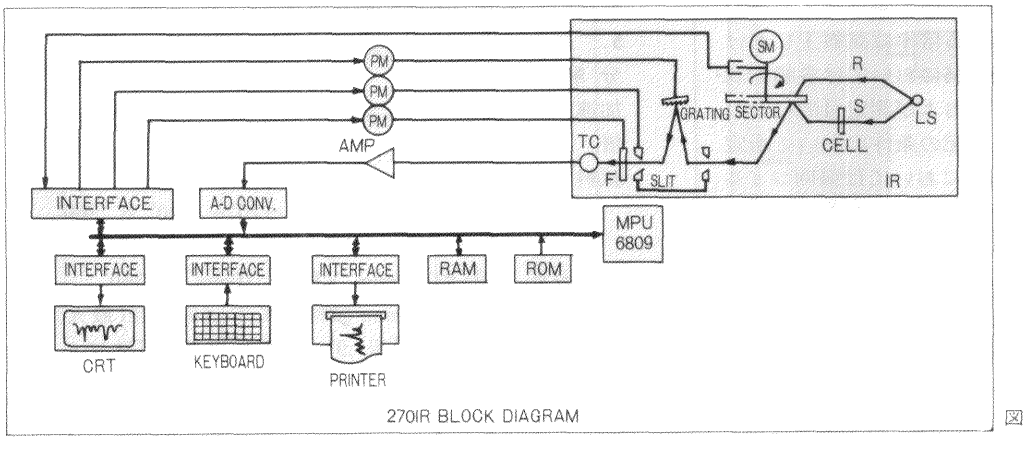


図3 基本機能系統図

* 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 応用技術センター

3. 特　長

測光法に直接比法を採用

1) 微小信号まで判別できるので，微量試料の測定に有利である。

2) 正確な測光値が得られ，定量分析または正確な透過率を必要とする測定に効果を発揮する。

3) 試料室が大きくなり，さらに光源の焦点を試料室内に設けてあるため，特殊測定にも便利である。

4) 測定時間が短縮され，定性分析が迅速にできる。

CRTを標準搭載

1) スペクトル，波数値，測光値，測定条件，試料名などの多目的表示に12インチグラフィックCRTを採用した。

2) スペクトルを確認してから記録することもできるので，記録紙がムダにならない。

3) 測定条件をCRTの画面上で変更でき，すべての測定パラメータをひとつの画面に表示できる。

4) ユーザパラメータリスト，スペクトルのファイルリストの表示はもちろん，一度記録したスペクトルの再表示も可能である。

グラフィックプリンタの採用

1) 感熱式のグラフィックプリンタに，スペクトルの記録，測定条件の印字，試料名や必要事項の印字，波形処理後のスペクトルの記録などが可能である。

2) 記録線の種類は，実線を含め5種類が選べ，更にAutoモードにすると，記録するたびに記録線の種類が変わるのでリピードスキャンの時に便利である。

豊富な機能

- ユーザーパラメータの記憶（バッテリーバックアップ）
- 試料名，必要事項の入力および印字
- スペクトルのファイル（バッテリーバックアップ）
- ファイル間の演算（四則演算，A-kB差スペクトル）
- ピーク検出とデータのプリントアウト
- 繰返し平均化によるS/N改善（CAT）
- スムージング（7点移動平均）
- スケール拡大
- 試料濃度に比例した吸収拡大
- ベースラインの記憶と補正
- スペクトルの傾斜補正
- %Tスケール ↔ ABSスケールの変換
- 微分スペクトルの記録（1次微分，2次微分）
- リピートスキャン（続け書き，重ね書き）
- その他　0～100%自動設定
  4,000cm^{-1}自動設定
  GO TO νによる波数設定

従来の付属装置が共用可能

セルホルダをはじめ，試料室周辺の寸法は従来の日立赤外分光光度計に合わせてあるので，従来の付属装置はすべて共用できる。

4. 主な仕様

波数範囲	4,000～400cm^{-1}
分解能	スリットプログラム　5種 約1～6cm^{-1}/1,000cm^{-1}
光学系	ダブルビーム，フィルタ・回折格子分光器 単分光，リトロー形
測光方式	コンピューティング・レシオ方式
波数正確度	4,000～2,000cm^{-1}　±5cm^{-1} 2,000～400cm^{-1}　±2cm^{-1}
%T正確度	±0.2%
記録時間	約2.5分～約25分（但し，レスポンスがFastの場合）
レスポンス	Fast, Medium Slow, Very slowの4種（記録時間も自動的に遅くなる）
波数軸の拡大	×0.5，×1（A4版サイズ），×2，×5，×10，×20，×50
%T軸の拡大	×1/4～×50（標準0～100%）
吸光度スケール	ABS 0～3（標準ABS0～1）
記録モード	続け書き　重ね書き　時間記録
記録線	実線から2点鎖線までの5種類

5. 測定例

図4～図11に装置の性能を示す測定例を示す。

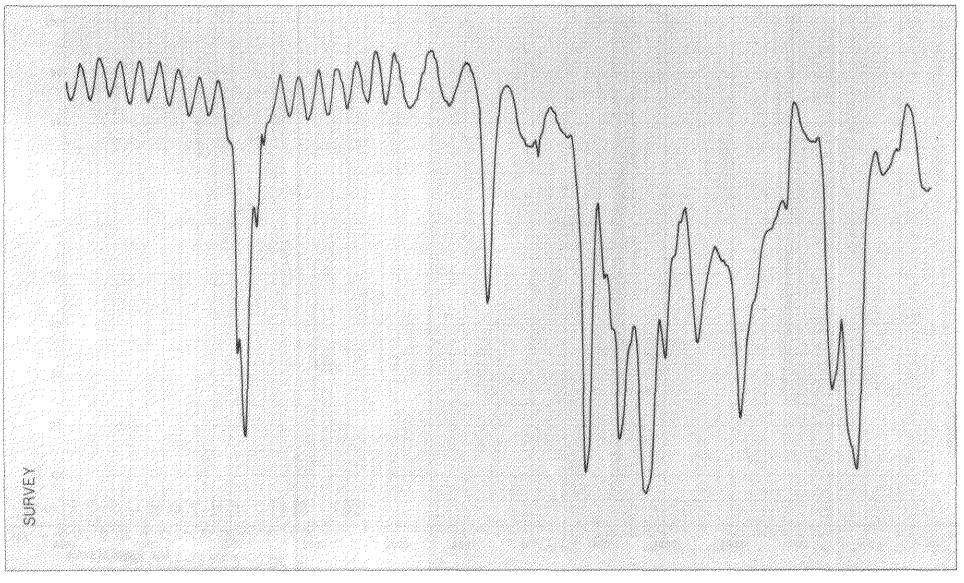


図4　試料：塩化ビニルフィルム，全領域を約2.5分（Parameter：Survey）で記録した例

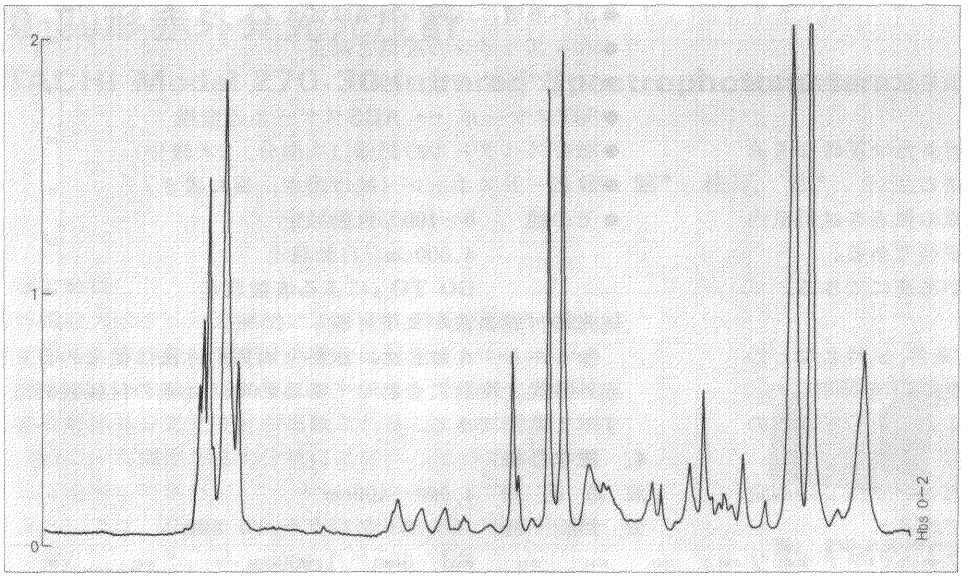


図5 試料：ポリスチレンフィルム，ABS 0～2.00スケールにより記録した例(Parameter：NOR 2)

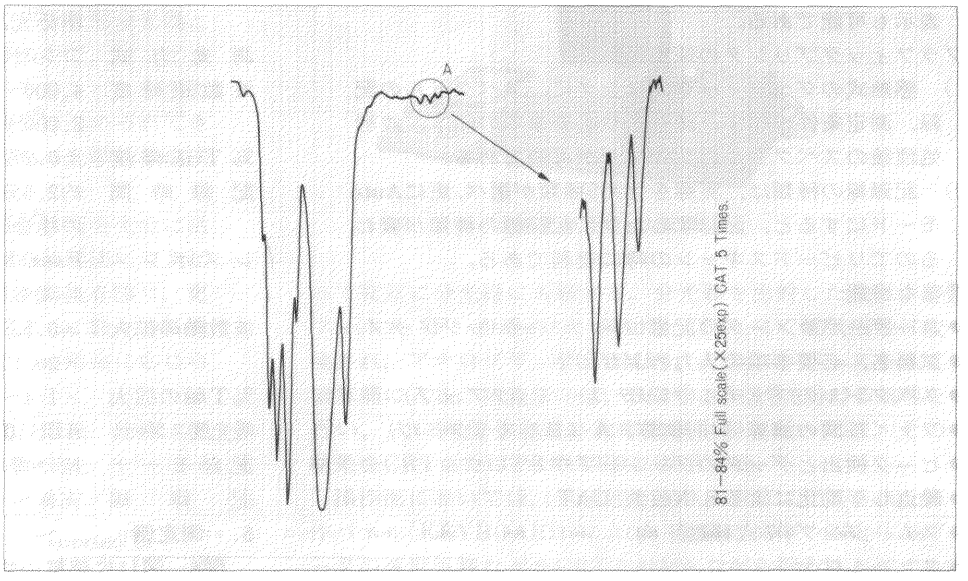


図6
試料
ポリスチレンフィルム
測定条件
スキャン：SLOW
スリット：NARROW
レスポンス：VERY SLOW

A部のスペクトルを25倍拡大（%T）してCAT 5回を行って記録した例

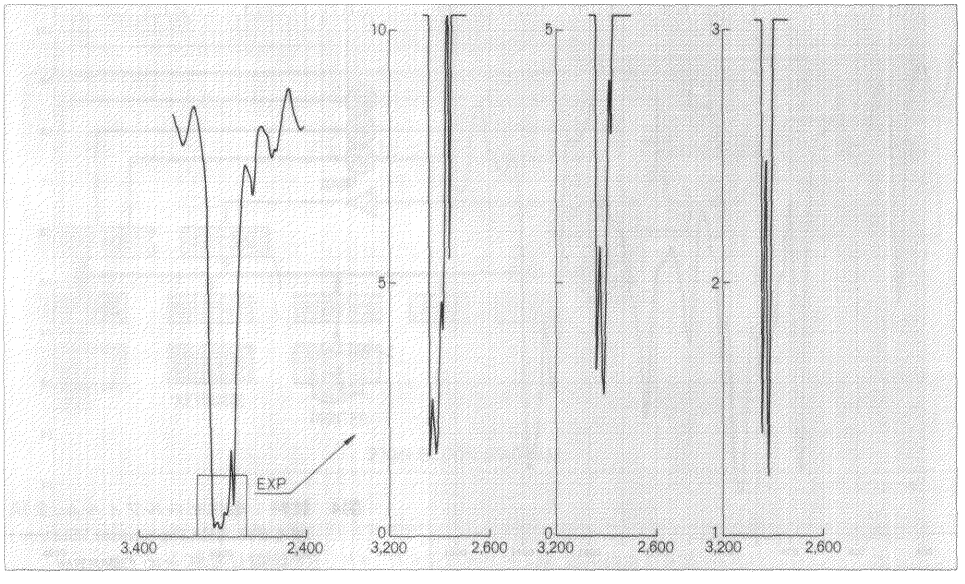


図7 試料：ポリプロピレンフィルム，0%付近のスペクトルをスケール拡大して記録した例

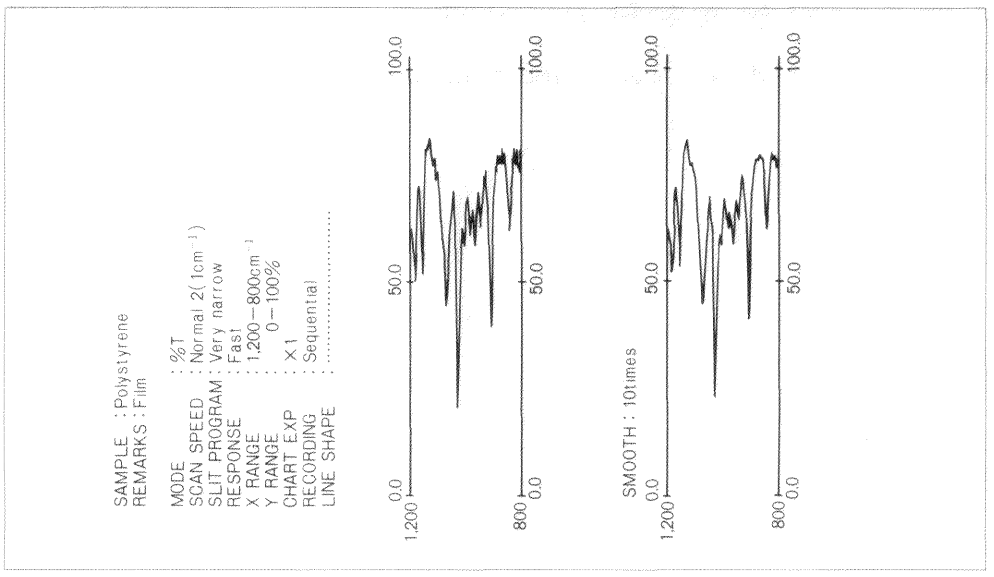


図8　試料：ポリスチレンフィルム，測定条件のプリントアウトの例とスムージング前とスムージング(10回)後のスペクトルの例

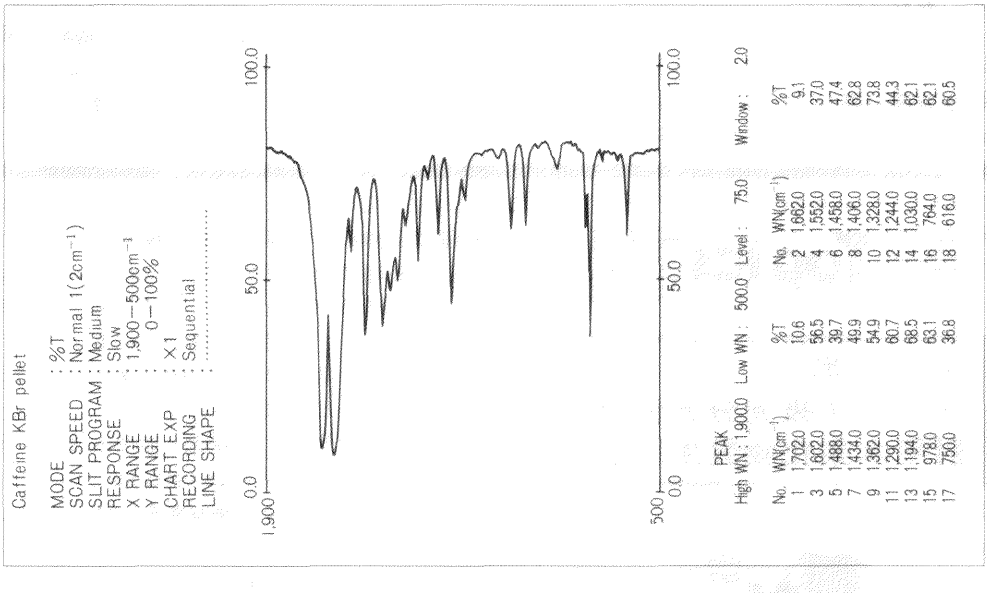


図9　試料：カフェイン，ピーク波数とデータのプリントアウトの例

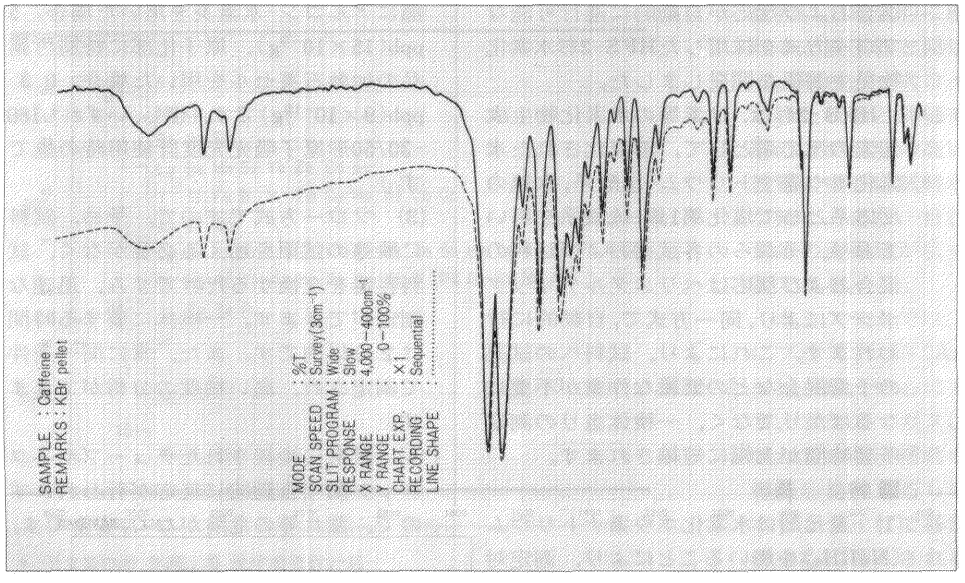


図10　試料：カフェイン，点線が測定したスペクトルで実線が傾斜を補正したスペクトルの例

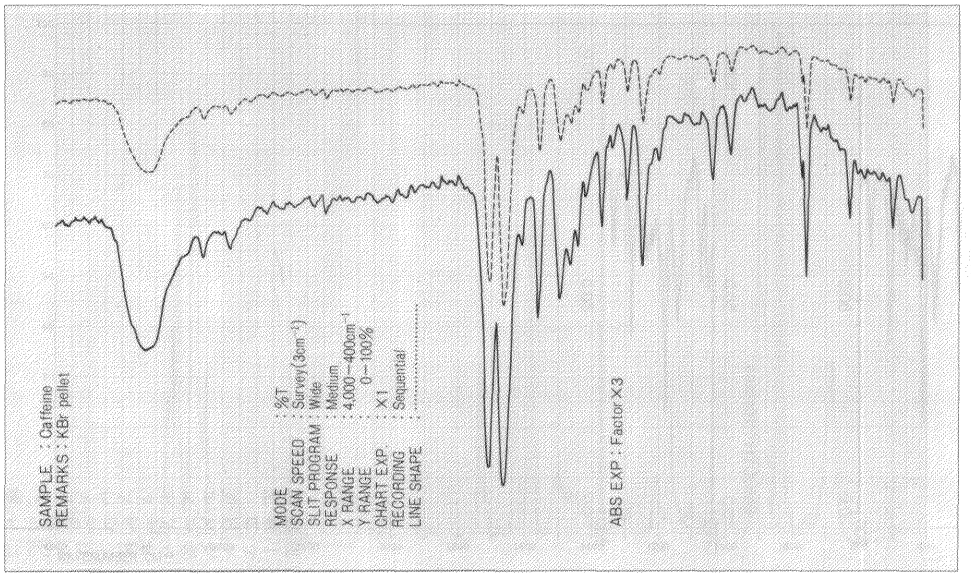


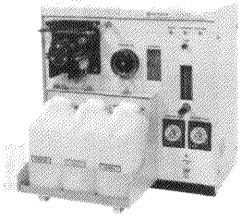
図11 試料：カフェイン，点線が測定したスペクトルで実線が係数を3倍（濃度が3倍になった場合とおなじ）にして得たスペクトルの例

6. おわりに

以上，直接比法を採用した日立赤外分光光度計270-30形の概要を述べた。一般に赤外分光光度計は操作が複雑で，測定時間も長く，定量測定にも不向きとされてきたが，270-30形はCRTの搭載で操作の単純化を図り，さらに直接比法の導入により，測光精度の向上，測定時間の短縮が実現した。定量の分野への発展を期待したい。

Topics

HFS-2形 日立原子吸光分光光度計用水素化物発生装置



ひ素，セレン，アンチモン等の元素は発生期の水素により容易に還元されて気体状の水素化物を生成します。また，水銀は還元雰囲気中で容易に気体状の遊離原子となります。これらを原子吸光光度計に導入して測定すると，非常に高感度が得られることが知られています。従来，ひ素等の水素化物生成元素の測定には，亜鉛-塩酸反応系が用いられていました。また，水銀の測定には，塩化第1錫-硫酸反応系が用いられていました。これらの反応装置は，試料毎に定められた専用容器を数個用意し，予め必要な試薬を添加しておくといういわゆるバッチ方式であり，操作が繁雑なうえ，時間もかかっていました。また，ひ素等の水素化物生成元素の測定の場合と水銀の測定の場合，用いられる装置が別々であり，それらの交換にも手間がかかっていました。そこで，このたび，ひ素等の水素化物生成元素の測定と水銀の測定が同一装置で可能であり，各試薬および試料の混合および反応が自動的に進行可能なフロー方式を採用したHFS-2形水素化物発生装置を開発しました。

HFS-2形は，ひ素等の水素化物生成元素の反応系として，溶液化された水素化ホウ素ナトリウム-塩酸系，水銀の反応系として塩化第1錫-硫酸系を用いており，それらの各試薬および試料の混合および反応はペリスタルティックポンプにより，同一方式で，自動的に行われます。これにより，試料への試薬の予備混合などの繁雑な作業が不要になるばかりでなく，一検体当りの測定所要時間が大幅に短縮されます。

■特　長

(1) 還元剤に水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）を用いることにより，測定対象元素が，従来のひ素および水銀の他に，セレン，アンチモン，ビスマスおよび錫に増加し，測定の範囲が拡がります。

(2) 反応に用いられる試料の秤量には定量コイル方式が採用されており，試料の反応部への導入は，キャリアガスによる高速導入方式を用いることにより，非常に高感度です。ひ素測定における検出限界は，試料量3ml（但し，予備試料として，もう2ml必要），原子化部にアルゴン-水素炎を用いた場合，5 ppb（15×10^{-9}g），原子化部に特別付属品の加熱石英セルを用いた場合，0.3 ppb（9×10^{-10}g）です。（但し，いずれも180-30/50形原子吸光光度計使用時の値です。）

(3) フロー方式ですので，予め，試料に酸等の試薬を加える必要がなく，試料容器を交換するだけですみ，迅速な測定ができます。一検体に要する時間は2分以内です。また，常に同一条件で測定され，高い精度の分析ができます。

(4) 緊密に接続されたチューブや各ユニット間で自動的に反応が行われますので，漏れ等の危険がなく，安全です。

543.423.6.084::681.323

306形日立スーパースキャンICP発光分析システム

HITACHI Model 306 Super Scan Inductively Coupled Plasma Emission Analysis System.

小泉　英明*　大石　公之助*

（昭和58年2月25日受理）

1. はじめに

最近，色々な分野で数多くの元素を低濃度域まで迅速に定量する必要性が急激に大きくなってきた。例えば，金属工業の分野では，増々高品質化が志向され，材料中の多種類の不純物をより低濃度まで管理する必要がでてきた。原子力，宇宙関連産業では，高い耐熱性，耐腐触性，耐放射線性を持つ新材料の開発が必要となり，一般的な金属の他に希土類の分析が必要となってきた。希土類の分析はこの分野だけでなく，強力な希土類磁石，石油化学などにおける触媒，あるいはより効率の良い蛍光体などの開発にも欠かせないものとなった。また一方では，限られた土地の有効利用の為，今まで原野であった所を開発し牧畜や農業を振興させる場合にも，微量金属元素のスクリーニングを含めた土壌の分析が必要になってきている。生体中の微量金属の分析も，従来の公害，中毒など公衆衛生の分野だけでなく，生化学，健康管理，遺伝子工学など広いニーズが生まれつつある。このように多くの新しい分野でより微量のより多種類の元素の分析が必要とされるようになってきた。これらの新しい需要に対応するべく開発したのが本システムであり，世界で最も高速なシーケンシャルスリュースキャンICP発光分析システムである。本システムが対象とする元素は70種，最高走査速度は1分間に50元素である。**図1**にシステムの概観を示した。

本システムは，周期率表のすべての元素のうち，放射性の元素と常温で気体の元素を除いたほとんどの元素を分析する事ができる。**表1**に，本システムに直接導入して分析できる元素の種類と検出限界の目安を示した。Mg, Beなど感度の高い元素については1ppb以下の検出限界値が得られる。多くの元素の平均的な感度は**表1**から，ほぼ10ppb付近にあることがわかる。原子吸光では感度の低いLu，Y，Euなどの希土類についても数ppbの高い感度が得られる。また，原子吸光では測定困難なB, Pなどが測定できることも特長である。

表1　本システムで測定できる元素と感度

ppb	0.1	Mg Ca
		Be Os Sr
	1	Lu Ba Mn Sc Yb Zn Cd Eu
		Y Ti Fe B V Tm Cu Ho Re Co Cr
	10	Ag Zr Mo
		Dy Er La Ni Si Gd Hf Au Al Tb Sn Hg Ta Ir Ru Pt W Sb
		Bi Nb Pr Ti Ge Te Pb Sm Rh C Pd Ga Ce Nd As
	100	In Th Se P
ppm		U
	1	Li
		Na
	10	Rb K Cs

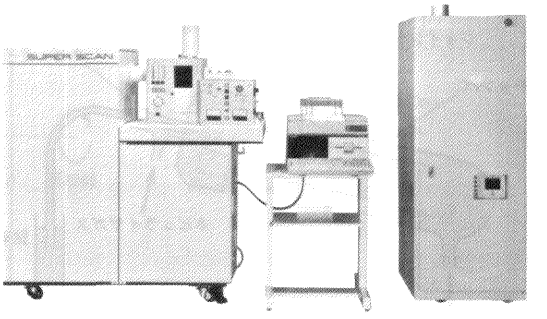


図1　306形日立スーパースキャンICP発光分析システム

2. ICP光源

ICPとは，高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)の略称である。1965年頃から英国のGreenfieldらによって研究が開始され[1]米国のFasselらによって実用化された[2]。

図2にICP光源の概略を示す。通常，27.12MHz, 1～2.5 kWの高周波電力が出力コイルからプラズマに供給される。プラズマとは，原子が解離したイオンと電子から成る状態を言い，電気的に導体である。従って，コイルの中に置かれると変圧器と同じ原理で，プラズマ中に誘導電流が流れる。即ち，一次コイルの中にワンターンの二次コイルが置かれた状態と等価である。ICPの特長は，中心部より周辺部の方が温度の高いドーナッツ構造に有る。ドーナッツ状放電の中心に試料が噴霧されるので放電が不安定になる事が無く，また，自己吸収も小さい。自己吸収が小さいと検量線の直線域が広くなるので多元素同時分析を行う上で重要である。

本システムでは，Fassel形の石英三重管を使用し，外側にプラズマガス(Ar, 15～20 l/分)，内側に補助ガス(Ar, 0.2～1 l/分)，中心にネブライザガス（Ar0.3～0.5 l/分）を流す。プラズマガスはプラズマの形成の他，石英管の冷却を兼ねている。補助ガスはプラズマを安定させ，また試料を導入し易くするものである。試料は通常，溶液に限られ，ネビュライザで霧化されたあと，細かい霧だけがプラズマの中心に導入される。

* 日立製作所 那珂工場 光学装置設計部

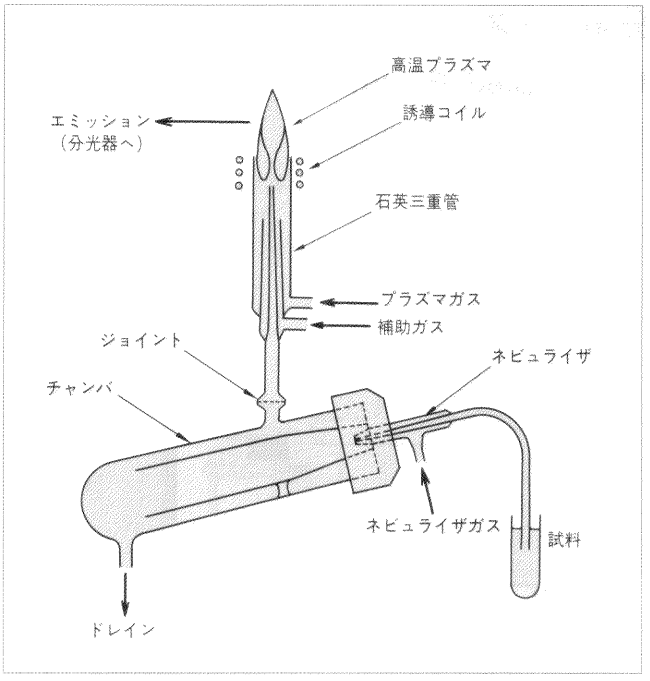


図2 ICP光源の概略

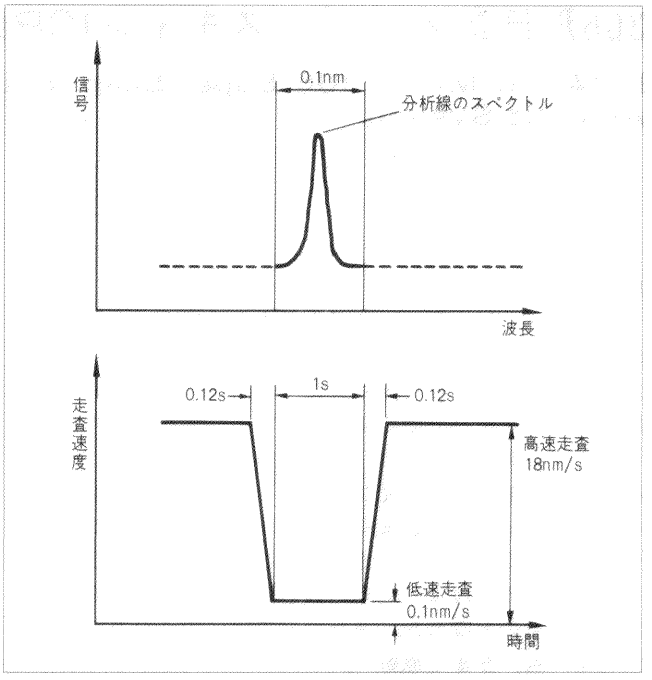


図3 超高速スリュースキャン

3. 超高速シーケンシャルスリュースキャン分光器[3)]

本システムの最大の特長は，極めて高速のシーケンシャルスクリュースキャンを実現したことである。**図3**にスリュースキャンの概略を示す。図中，上側に分析線のスペクトルを示し下側に波長の走査速度を示した。スリュースキャン分光器では，分析線の近傍まで高速で走査する。そして，分析線の近傍のみを低速で走査しスペクトルのデータを取込む。この一連の走査を終了すると次の分析線へ高速で波長走査し同様な測定をくりかえす。

シーケンシャルスリュースキャンのスピードは次の因子で決まる。まず，高速の波長走査速度，いわゆるスリュースピードである。次に，低速波長走査への切換に要する時間，即ちスローダウン(アップ)タイムである。さらに重要なのは，分光器の波長精度である。波長精度が高ければ，分析線の近傍の極めて狭い波長範囲だけを走査するだけでピークサーチを行わずに確実に分析線を観測できる。本システムのスリュースキャン分光器には，ころがりを利用した特殊ネジを送りネジとして使用している。低トルクで精密な回転が可能であるだけでなく，余圧をかけられるためバックラッシュが皆無に近い。また長期間の連続的な使用に対しても磨耗が極めて小さいといった利点がある。なお，**図3**中に，測定スピードに関係する数値を示した。本システムは，この条件下で1分間に50元素についての測定ができる。

本システムの分光器の光学系を**図4**に示す。独立した2台のツェルニーターナマウントの分光器を一体化して，架台に垂直に懸垂した新しい設計である。光軸方向が重力の方向に近く，また，サインバが振子のように配置されるので，歪が小さく温度変化による影響も小さい。ICPを固定したままで，分光器のミラーの移動により観測位置を変化できる。2台の分光器は，完全に独立しており，観測位置およびホトマルの印加電圧を別個に設定できる。また，2台の分光器で同時に別々の輝線を観測する事も可能であり，測定時間を半減できる。分光器の主な仕様も**図4**中に示した。

4. システムの概要

図5は本システムの系統図である。高周波電源からの高周波電力は自動インピーダンス整合回路を経てプラズマに供給される。自動インピーダンス整合器は導入される各種の試料によってプラズマの放電パラメータが変化しても，自動的にインピーダンス整合を行い，反射波を常に零に保つものである。プラズマからの光は，先に説明した垂直形のデュアルモノクロメータに入射する。ホトマルチプライアの光電流は，低雑音のプリアンプを経て，4段のマルチプレキサへ入る。このマルチプレキサは，4つの異なった増幅率を持つ別個のアンプ(×1，×8，×64，×512)を入力電圧レベルに応じて使用するものである。これらのアンプは応答特性が20nsの高速コンパレータを用いて，自動的に切換えられる。このマルチプレキサと12bitの逐次比較形高速A/Dコンバータ(応答時間：24μs)によって10^6のダイナミックレンヂを確保している。A/Dコンバータの出力はバスラインを通じて本体のコンピュータに取り込まれる。本体のコンピュータは，8bitマイクロプロセッサ6809を使用している。これはアセンブラでプログラムされているため，高速のデータ処理と制御が可能である。デュアルモノクロメータの2つのサインバは，ステップモータによって駆動される。ステップモータもやはり本体のコンピュータによって制御される。

本体のコンピュータとデータステーションはGPIB(General Purpose Interface Bus)により高速のデータのやりとりを行う。データステーションは，16bitのマイクロプロセッサ68000を搭載したもので，BASIC言語で高速のデータ処理と制御が可能である。7インチ400×300ドットの高分解能の

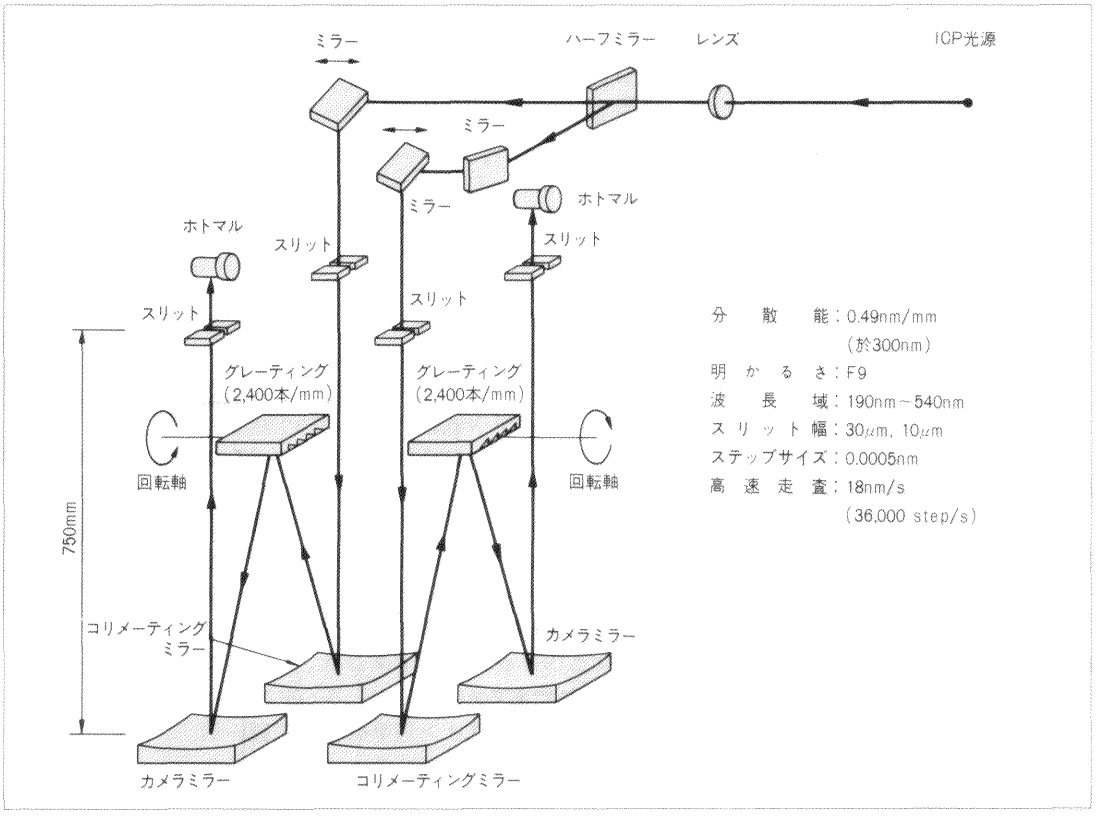


図4　垂直形デュアルモノクロメータの光学系

ブラウン管(CRT)と260kbyteのミニフレキシブルディスクも装備されている。RAM容量は320kbyteである。CRT画面はすべてグラフィックプリンタにハードコピーできる。

5. 測　定

データステーションのソフトウェアは，オペレータとの対話形である。標準のソフトウェアでは**図6**に示す内容のCRT画面が準備されており，コンピュータの問かけに対し，必要な数値あるいはアルファベットを入力することにより条件が設定できる。また，一度設定した条件は，ディスクに記憶できるので，類似の試料の分析にはディスクを読みとるだけで，即ち1分以内で条件設定が完了する。ディスクによって分析対象毎の分析条件のファイルを作成することもできる。本装置では移動可能なリモートキーボードが付属されている。これは，試料測定，検量線作成，波長較正の3つのスタートキーだけから成るもので，通常の測定はこのリモートキーだけで容易に行うことができる。

測定の結果は，**図7**に示すようなフォーマットでプリンタに印字される。単位はppmである。また，印字速度は1秒間に120文字である。本装置では一度の走査で50元素まで測定できるが，**図7**では，19元素を含む試料について最高速モードで測定した例を示した。50ライン/分の最高速モードを用いても，十分に再現性の高い値が求められることがわかる。

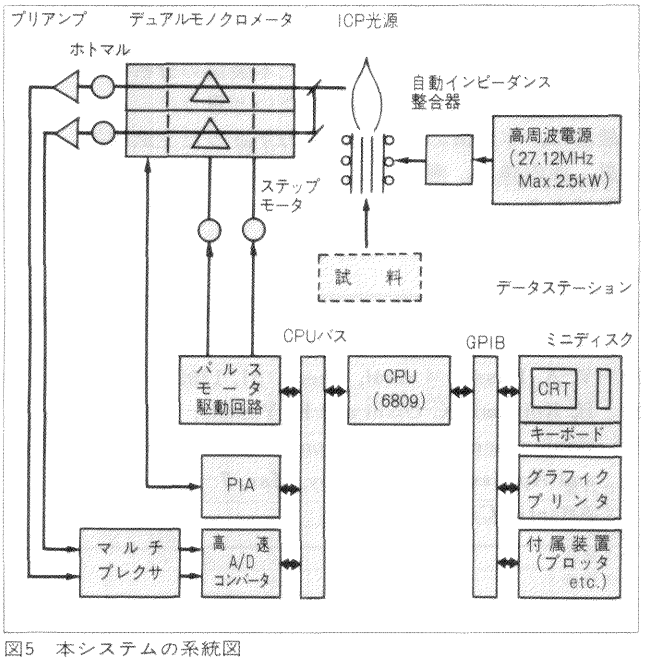


図5　本システムの系統図

```
**FRAME SELECTION**

 1 ELEMENT TABLE
 2 LINE SELECTION
 3 MEASUREMENT CONDITIONS
 4 STANDARDS LIST
 5 STANDARDIZATION
 6 RESULTS
 7 SPECTRUM
 8 WORKING CURVE
 9 WAVELENGTH CALIBRATION
10 WAVELENGTH CHECK
11 TEST MODE

Select frame no.
```

図6　CRT画面のリスト

・・RESULTS・・ SAMPLE 4 20/12/82 4：14
( ) (ppm)

	Ag	Al	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co
	328.07	309.27	249.77	455.40	313.04	223.06	214.44	238.89
	5.183	9.991	1.577	.512	.101	18.789	1.975	1.954
	5.146	10.140	1.585	.499	.100	20.375	1.960	1.922
MEAN	5.165	10.065	1.581	.506	.101	19.582	1.967	1.938
SD	.018	.074	.004	.006	0.000	.793	.007	.016
RSD(%)	.4	.7	.3	1.2	.3	4.0	.4	.8

	Cr	Cu	Fe	Ga	In	Mn	Ni	Pb
	205.55	324.75	238.20	294.36	230.61	257.61	221.65	220.35
	2.538	1.978	1.570	14.841	21.034	.496	4.574	20.206
	2.782	1.994	1.512	15.217	20.495	.496	4.643	19.871
MEAN	2.660	1.986	1.541	15.029	20.765	.496	4.608	20.039
SD	.122	.008	.029	.188	.270	0.000	.035	.167
RSD(%)	4.6	.4	1.9	1.3	1.3	0.0	.8	.8

	Sr	Tl	Zn
	407.77	276.79	213.86
	.099	38.589	1.993
	.095	40.012	2.080
MEAN	.097	39.301	2.037
SD	.002	.712	.044
RSD(%)	1.9	1.8	2.1

図7 分析結果の一例(測定条件は50ライン/分の最高速モード)

図7中の19元素についてRSDの平均値は1.3%である。

本装置のソフトウェアのうち，グラフィックディスプレイに関するものは，分析線近傍のスペクトルと，検量線の画面である。

図8は分光器の分解能と波長精度を示すデータである。Tiの334.941nmと334.904nmの輝線を測定したものであるが，この2本の輝線は，0.037nmしか離れていない。スリット幅10μm高さ5mmの測定条件で2本の輝線は完全に分離独立した輝線として測定できている。また，このとき観測された両輝線の見かけ上の半値幅は，ほぼ0.01nmである。

シーケンシャルスリュースキャン形の測光方式で重要なのは，あらかじめ指定した目的とする分析線を正しくとらえ，確実にピーク強度を測定できることである。**図8**は，輝線の波長差が，0.037nmしかない場合であっても，指定した輝線を確実にとらえることができることを示している。**図8**(a)の測定ではLINEの項に示されているように，あらかじめTi，334.941nmという波長表における波長が指定されている。そのあとのかっこ内の数値334.939は，実際の測定により読みとられた波長を示している。即ち，このときの波長走査においては実測値と波長表の値の差は0.002nmであった。その下のかっこ内の数値(3904)は，ピークの強度を示すものである。スペクトルのグラフから，この値は，大きい方のピーク強度に対応していることがわかる。一方，**図8**(b)では，もう片方の小さいピーク即ちTi，334.904nmの輝線を指定した場合を示す。このとき，実測された波長は，図中に表示されているように334.901nmであり，実測値と波長表の差は0.003nmである。強度は2019と測定されており，明らかに小さい方の輝線を正しくとらえている事がわかる。

6. おわりに

以上，306形日立スーパースキャンICP発光分析システムの概要を述べた。本文中で強張したように，本システムの最大の特長は，従来に無い速さで，50本の輝線を走査できることである。走査速度が速い為に，試料量が少なくて済み，また，アルゴンガスの消費量も実質的に少なくなる。また，容易に多くの元素の濃度マップをとり，元素間の相関を見ることもできるし，半定量的な定性分析を行うこと

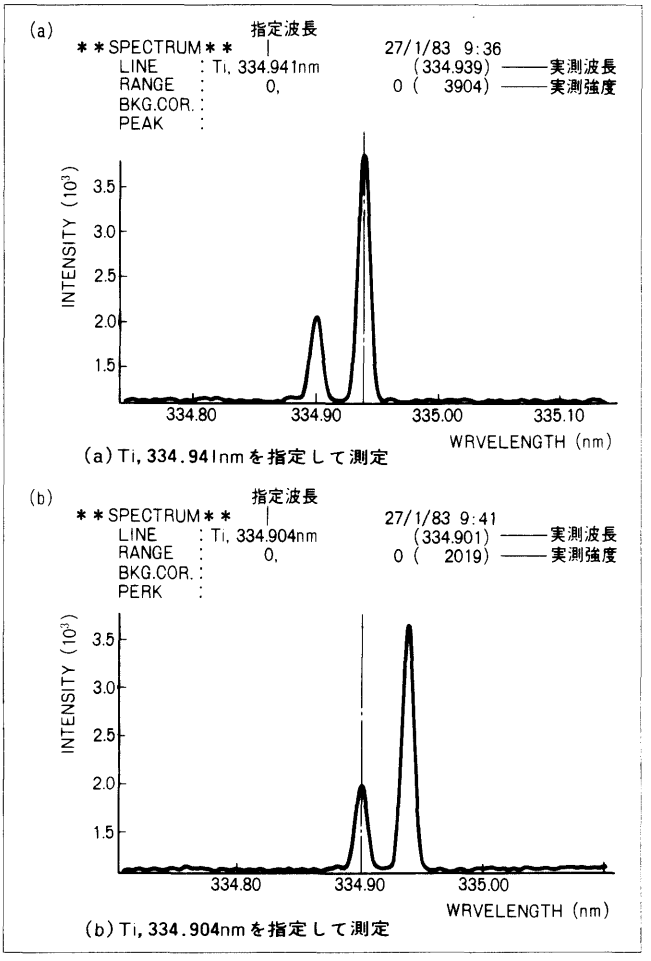


図8 分解能と選択性

もできる。さらには，各元素について複数の分析線を用いて独立した検量線を作成し，同一元素について同じ値が得られた時にその分析値は正しいとする高信頼性を有する分析法などが開発できる。これも，従来の同時マルチ法，あるいはスリュースキャン法をもってしては実現が困難であった事項である。これらを含めた本装置の分析的な応用については，また別の機会に述べたいと思う。

最後に，本装置の設計に御協力下さった上武成吾，森谷一男，河内勝男，瀬谷徳治，興野妙子の諸氏ならびに終止御鞭撻下さった青木哲，福田健二，保田和雄の諸氏に厚く御礼申し上げる。

参考文献

1) S. Greenfield, I. L. Jones, C. T. Berry：Analyst, **89**, 713, (1964).
2) V. A. Fassel, ：Anal, Chem., **51**, 1302A, (1979).
3) H. Koizumi, K. Oishi and K. Yasuda, ：Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Mar. 7～10, Atlantic City (1983).

Topics

第34回ピッツバーグ会議/展示会

3月7日より12日までNew Jersey州のAtlantic cityにおいて，「社会の発展における科学と技術の役割」という主テーマのもとに上記の学会が開催された。発表件数は989件で，昨年に比べると150件の増加であり，展示会の方も約200社，1500コマと約100コマ増加した。入場者数も以前の様な発表がなかったので正確な人数はわからないが，10,000名は越えていると推定された。主展示場，西側展示場も満杯となり盛大な展示会となった。学会の会場もホテルの会議場の使用が定着するようになってか，落ち着いた雰囲気になり，以前とは格段の差がみられるようになった。そして，ピッツバーグ会議の名物といわれた講演のキャンセルも影をひそめた様だった。しかも日本でもよく知られているDr. R. F. JarrellがHasler賞を受賞したのはわれわれにとっても大きな喜びだった。

発表の方も液体クロマトグラ関係が189件と他を圧して多く，且つ前年に比べて30%も増加している。これに続くのが臨床化学などの医学関係に指向したもので87件もあり20%の増加を示している。しかもこの会議で初めてシンポジウムとしてがんの診断における新しい技術が取り上げられた。今まで，工業分析一辺倒だったこの学会としては驚くべきことだった。ただ残念なことに出席者の数が比較的少なかったことである。しかし来年は増えるものと期待されている。NIHに勤めている伊東洋一郎先生が20年近くもかかり，カウターカレント・クロマトグラフィーという新しい分離分析を開発されておられたが，昨年から一つのセクションとして取りあげられ，小さいながらも一歩を踏み出したことは，日本人として喜ばしい限りである。今まで広く使用されていた原子吸光分析，吸光光度法，赤外分析の発表は減少傾向を示し時代の変遷をうかがわせる。一方増加を示しているものには組合わせによる新しい分析法で，LC/MSとか，LC/FT-IR，ICPと何かとの組合わせなどがみられる。

展示会の方も時代の推移がはっきりと見られ，かつての王者にも今はその面影もないようになっている。一方研究室用の小型コンピュータを中心にして製品をまとめているところは時代の波に乗り，躍進している感じがする。そして化学的な前処理と組合わせ，一つの自動化された分析法の確立へと歩み出している。1955年のアイディアといわれた多くの理化学機器の基礎をさす分析法に代わるものは久しくなかったが，ここに来て無理にでもこの種のアイディアを作ろうという考えから，組合わせによる新しい原理が次第に定着し始めた。例えばGC/GC，MS/MS，ICP/MSなどがその一例である。日本の機器メーカの展示は15社にも及び昨年に比べると大きく躍進した感じがある。そして，日本の製品は信頼度が高いという裏付けと共に，この市場にも根を下し始めた。ピッツバーグファミリーという考えも次第に変わってくるものと思う。

日立製作所からはICPなどの発光分析に用いる新しい分光光度計，蛍光の量子収率の測定，低迷光の蛍光光度計に関する発表をし，好評を得た。展示会では原子吸光分析，液体クロマトグラフ，新形分光光度計，二波長分光光度計，SEM，GC/MSなどを展示した。特に質量分析計では"MS has come back"といわれたのは印象に残る言葉だった。

昭和57年度版日立テクニカルデータ

日立(科学機器)テクニカルデータは，夫々の機種についての応用例，測定例をまとめたもので，主としてユーザの購入機種選定のための資料として配布して参りました。
57年度の発行分は下記リストの通りです。
ご入用の場合には，分類とシートNo.をご指定の上，当社各事業所宛ご要求下さい。

区分	No.	分類	シートNo.	機種名	題目	ページ数	発行
電装	1	EM	⑰	EM全般	エネルギー分散形X線分析装置による近接スペクトルの分離，定量分析	4	58/1
	2	XMA	⑨	XMA全般	吸収電子像装置とその応用	6	57/4
	3	GC/MS	㉒	M-80＋M-003	FD-MSのリン脂質への応用	〃	〃
	4	〃	㉓	M-80＋M-003	M-003リアルタイム表示の紹介	8	57/5
	5	〃	㉔	〃	スペクトルエンハンスメント	16	〃
	6	MS	㉕	M-80・M-003・SIMS	SIMS測定例(第2集)	32	〃
	7	〃	㉖	〃	〃 (第3集)－ヌクレオチドの測定例	34	57/12
	8	SCE	①	RA-101HL	重ね合せ精度	2	57/6
	9	〃	②	〃	解像度と寸法精度	〃	〃
	10	MS	㉗	M-80A	標準物質の質量，質量数およびスペクトル		58/3
光装	1	UV-VIS	㉛	105システム	装置の紹介と基礎データ	6	57/4
	2	〃	㉜	228	装置の紹介と応用例	8	57/11
	3	FL	⑩	850	データ処理の応用	4	57/9
	4	〃	⑪	650	蛍光分析による抗てんかん剤の血中濃度測定	〃	〃
	5	AA	㉝	180-60/80	フレームゼーマン原子吸光分析法の感度	44	57/4

区分	No.	分類	シートNo.	機種名	題目	ページ数	発行
光装	6	AA	㉞	180-80	偏光ゼーマン原子吸光分析法による植物体の分析	28	57/4
	7	〃	㉟	180-60/80	還元気化フレーム原子化法によるヒ素，アンモニア，セレンの測定	12	57/7
	8	GC	㉔	ガスクロ全般	定電流形ECDによる測定例	4	57/12
	9	〃	㉕	〃	光イオン化検出器(PID)による測定例	〃	〃
	10	〃	㉖	663-50	液体オートサンプラの応用例	〃	58/1
	11	LC		高速液クロ全般	生体液中の薬物の分析(II)	8	57/7
	12	UV-VIS	㉝	228	データファイル用ディスケットの応用例		58/4
	13	〃	㉞	105用XYサンプラ	装置の紹介と応用データ		〃
	14	FL	⑫	650-105 650-60	アミノグリコシド系抗生物質の血中濃度測定		〃
	15	AA	㊱	日立原子吸光全	原子吸光の分析対象別リスト		58/3
	16	AE	⑫	306	装置の紹介		58/4
	17	LC	㊷	835	アミノ酸分析法のワイド化		58/2
	18	〃	㊸	高速液クロ	抗てんかん剤の分析		58/3
	19	〃	㊹	〃	抗生物質剤の分析		〃
	20	〃	㊺	〃	カテコールアミン剤の分析		〃
	21	〃	㊻	〃	気管支拡張剤の分析		〃
	22	〃	㊼	〃	ビタミン剤の分析		〃
	23	〃	㊽	655-50	セミミクロクロマトグラフィー		58/4
	24	〃	㊾	高速液クロ	核酸分析の応用		〃
	25	〃	㊿	〃	糖の分析		〃

TECHNICAL DATA(ENGLISH EDITIONS) Issued from April, '82 to Apr. '83.

DIV.	GROUP	SHEET No.	INSTRUMENTS	SUBJECT	PAGE	ISSUED IN
ELECTRONIC INSTRUMENT	MS	11	M-80+M-003	Introduction of Real Time Display with M-003	8	82/5
	〃	12	M-80+M-003	Introduction of Spectrum Enhancement	16	82/5
	〃	13	M-80+M-003 +SIMS	Examples of Organic SIMS Measurement (II)	32	82/7
	〃	14	〃	Examples of SIMS Measurement (III)—Mass Spectra of Nucleotides		83/4
	〃	15	M-80A	Mass, Mass Number and Mass Spectra of Standard Samples		〃
OPTICAL INSTRUMENT	AA	14	180-SERIES	Direct Readout of Concentration by Use 12 of Microcomputer	12	82/5
	〃	15	180-60/80	Analysis of Samples Dissolved in Organic Solvents by Flame Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometry	8	82/5
	〃	16	180-60/80	Sensitivity of Flame Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometry	44	82/8
	〃	17	180-80	Analysis of Metals in Plants by Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometry	28	82/6
	FL	8	850	Application of Data Processing Functions	6	82/10
	LC	10	835	Diversification of Amino Acid Analysis Methods	8	83/4

〈編集後記〉

- 本号の報文では，東京大学の臼倉先生に，生体試料をより新鮮な状態で観察するための急速凍結法とその装置，応用例について報告頂きました。
- 本号の報文では，東京大学の野口先生ほかに，TTXなどの分離にHPLCを，その定量にOPA蛍光ラベルした後，分光蛍光光度計を用いた例について報告頂きました。
- 本ニュースは，日立理化学機器をお買上げ頂いた方々には，全てお送りすることになっています。もし，貴殿のお近くに，受取っておられない方がありましたらご一報下さい。直ちに新規に名簿に登録し，以後継続的にお送り致します。
- 日立理化学機器による報文のご投稿を歓迎致します。
- 本ニュースに関するお問合せは，下記へ，または，日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

○株式会社 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ
茨城県勝田市市毛882番地
〒312 電話 水戸(0292)73－2111(代)
○日製産業株式会社 マーケティング部
東京都港区虎ノ門1丁目26番5号第17森ビル
〒105 電話 東京ダイヤルイン(03)504-7187

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SUMMER 1983 Vol.26 No.2

発行 昭和58年7月1日(年4回発行)
発行人 鵜沼伸充
編集人 永谷 隆 岩井孝之
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社