

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

WINTER 1983
VOL.26 NO.4

目次

報 文

大形試料室積分球付属装置による
光学素材の表面分析…小森律夫
百目鬼秀子 内野興一
村越武雄 根本 勲 遠山恵夫… 1

解 説

655形日立高速液体クロマトグラフ
山崎義一 早川克己 嶋田三男
伊藤三男 飯田 洋 塚田勝男… 9

H-8020形日立電子線エネルギー
アナライザー……………小林弘幸
砂子沢成人 上村昌司 窪添守起…14

原子吸光・発光分光法 小特集
Z-6000/7000形日立偏光ゼーマン
原子吸光分光光度計……………
古賀正太佳 塚田正道
北川正敏 山田英雄 上武成吾…17

306形日立スーパースキャンICP
発光分析システムによる微量元
素の分析……………橋本正雄
米谷 明 岡村京美 内野興一
大石公之助 小泉英明……………20

原子吸光分析のための通則
[JIS. K0121]の紹介
……………内野興一…25

トピックス

R-250形 日立フーリエ変換核磁気
共鳴装置……………8
270-50形 日立赤外分光光度計…13
F1000形 日立液クロ用蛍光光度計…16
第15回日本臨床検査自動化学会大会…28

報 文

U.D.C. 535.241.62:681.785.423.084.85

大形試料室積分球付属装置による光学素材の 表面分析

Surface Analysis of Optical Elements with Integrating Sphere Attachment for Large Sized Sample Compartment of The Recording Spectrophotometer

小森 律夫* 百目鬼 秀子* 内野 興一*
村越 武雄** 根本 勲** 遠山 恵夫**

(昭和58年8月25日受理)

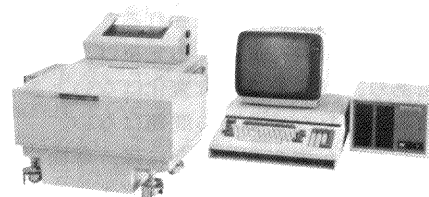
1. はじめに

分光光度計の一般的な用法は、溶液または適当な試薬を加えて呈色させた溶液などの吸光度を測定して、目的成分の濃度を求める比色分析が大半を占めている。

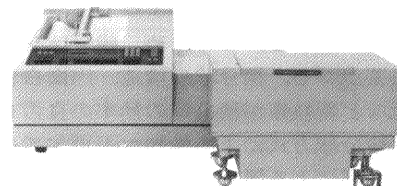
ところが近年、その用法に変化がみられ多岐にわたる分野に利用面が展開されつつある。その典型的な例は固体試料系の測定であり、半導体関連の新素材、VTRおよびカメラ用のズームレンズ、レンズ、半透明鏡などの光学素子、眼鏡や板ガラスなど、透過率、反射率の厳密な測定である。

これらの試料は従来からも測定の対象にはなっていたが、限られた分野で用いられ、“特殊なケース”と見られていたし需要も少なかった。しかし、最近の急速な新素材技術開発に伴い需要は確実に増加の趨勢にある。例えば、太陽エネルギーを有効に利用する見地に立ち、板ガラスを研究すると、入射角-透過率特性、表面反射光、偏光性など諸特性の正確な物理光学的な計測が必要となる。

これらの要請に応えるため、今回、大形試料室積分球付属装置（以下、大形試料室と略す）を開発したので、その測定例について述べる。本大形試料室は、320/330形自記分光光度計、228形、220A形、150-20形ダブルビーム分光光度計のいずれに



228形ダブルビーム分光光度計に取り付けた外観図



330形自記分光光度計に取り付けた外観図

* 日立製作所那珂工場 応用技術センター
** 日立製作所那珂工場 光学装置設計部

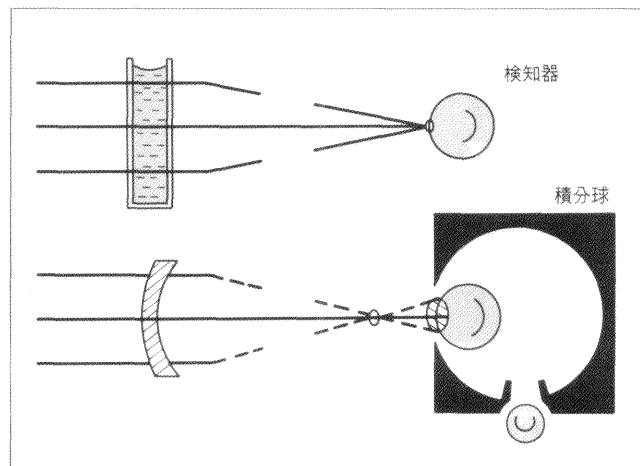


図1 光学部品 (例えば、レンズなど) の測定

も簡単に装着できる。

周知のように液体試料の場合は、溶媒が溶質に対して圧倒的に多量であり、標準側と試料側光路の光学的性質はほぼ同等となり差はない。即ち、両光路の幾何光学的差異はないとみてよいから補完的である。

ところが固体系試料は、一般的にみて対照となる基準物質は空気であり、試料側光路にのみ試料が置かれるから対照側と試料側の光路には差異があり、測定誤差を生む。

図1にはレンズの透過率測定の一例を示した。一般に試料室の光束は準平行光線であり、受光部の光学系によって検知器の光電面に結像される。溶液の場合、吸収セルに注入された試料を通過する光束は、透光面が平行であることもあり、結像形はほぼ変化はないとみてよく、かつ両光路は等価と見なせるから問題はない。

レンズが置かれた場合には、球面における反射、屈折および焦点、焦点距離、倍率など光学素材の諸基本量により結像形が変わるから、光電面の位置的な感度ムラ (locality) によっては測光値が異なることになる。

また試料の設置位置によっては、光軸線から大きく外れる恐れも生ずる。このため、積分球を用いて光束を集光する必要がある。積分球の構造、内面白色塗料の反射率、開口比など新技術が積分球の効率の良否を決める。固体試料では積分球方式による検知が不可欠である。

- (1) 波長による屈折率が異なり、二つの媒質の境が曲面である場合は、光軸の偏位、結像形の相違が測光値に影響する。
- (2) 厚いガラスなどでは、たとえ平行面でも焦点がシフトするので光電面における結像形が変わる。
- (3) くさび状の物質では光の進行方向を変えるので、光電面の結像位置が変わる。

いずれにしても積分球を検知部に用いることにより解決できる。

2. 大形試料室の概要

図2には330形自記分光光度計に大形試料室を取付けた場合の配置を示した。本体の試料室から中間光学系ユニットで光を直角に曲げ前面に導き、これを大形試料室に導入する。試料は最大径200mmφ、長さ300mmの円筒形試料(ズ

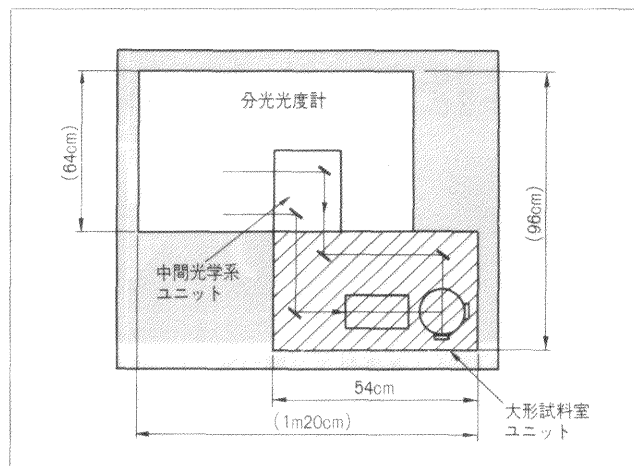


図2 320/330形自記分光光度計と大形試料室積分球付属装置の配置

ームレンズなど)までV型ホルダに設置できる。また一般のレンズや大きな板ガラスなどは、別の測定台が用意されている。有効幅150mm、長さ130mm、高さ160mm程度までセットできる。例えば、眼鏡などはフレーム付きのままで透過率の測定が可能である。この測定台では5°正反射や、12°、30°、45°、60°正反射測定付属がさらに附加される。これらの付属装置は、光学素子などの物理光学的な特性を知るのに極めて有効である。

検知部には60mmφの積分球を取付けてあり、波長範囲は250~1,500nmである。但し若干のノイズを覚悟すれば200~2,500nmまでも測定波長を延長できる。測定側をご参照いただきたい。

3. 測定例

(1) カメラ用ズームレンズの測定

図3には高級カメラのアクセサリーとして愛用されているズームレンズを、V型試料台に設置した状態を示した。

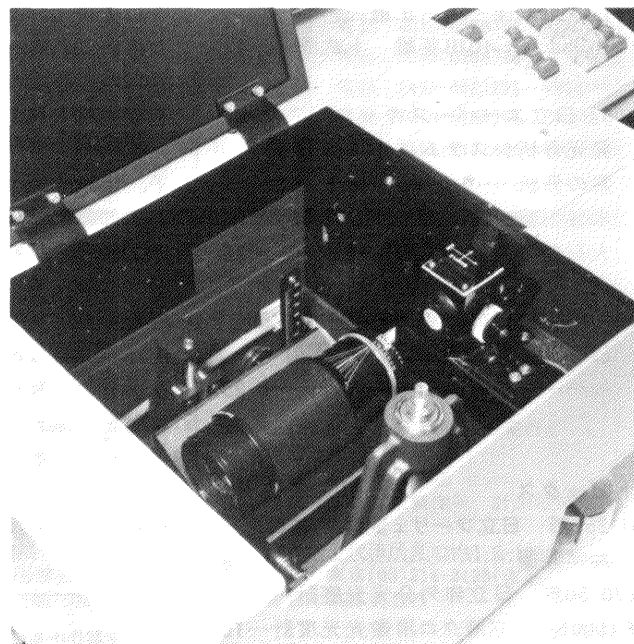


図3 大型試料室内にズームレンズを設置

口径80mm、長さ250mm程度ある。近年、カメラ業界の技術革新に伴い透過率は改善されており、正確な測定が必要になる。十数枚のレンズを重ね合わせるため、レンズの正反射損をいかに少なくするかがキーポイントになる。

図4にはその透過スペクトルを示した。580nm附近で93%の透過率を示していることがわかる。

図5には同一のズームレンズを近赤外域から測定したもので2,500nmから300nmまで記録した。2,500~2,300nm間で若干ノイズが生じているが、割合少ないノイズで記録できている。最近、近赤外域の測定が注目されており、今後測定対象物質が増加するものと思われる。

図6には228形ダブルビーム分光光度計に大形試料室を取付けた場合の測定結果を示した。同様に測定できる。本機はパーソナルコンピュータ制御の分光光度計で、測光値を演算プログラムにより処理できるので便利である。

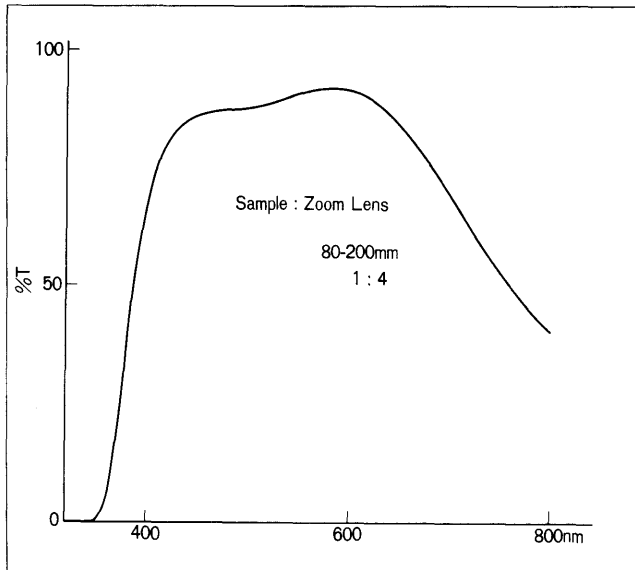


図4 ズームレンズの透過スペクトル(330形自記分光光度計による)

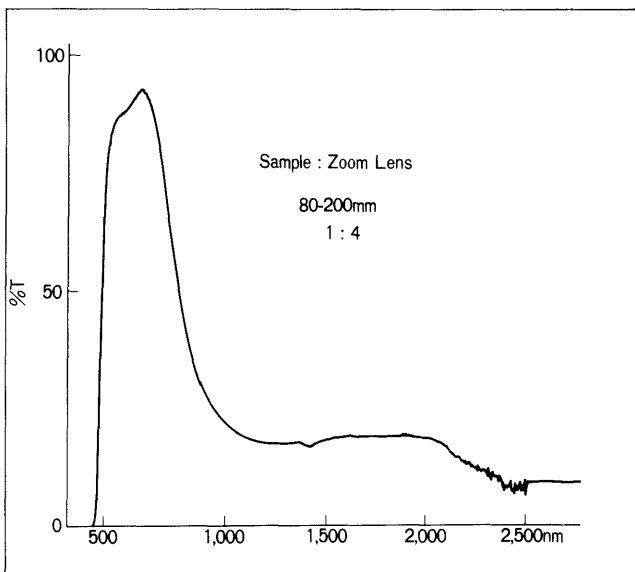


図5 ズームレンズの全域透過スペクトル(330形自記分光光度計)

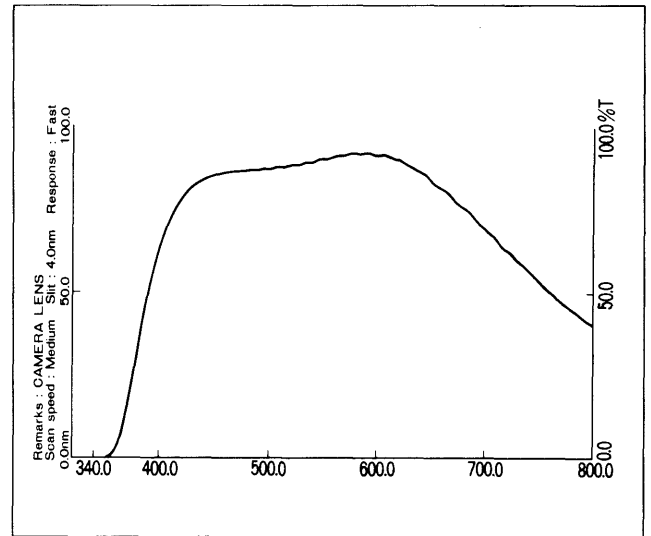


図6 ズームレンズの透過スペクトル(228形ダブルビーム分光光度計)

(2) 厚板ガラスの測定

標準状態で厚い板ガラスを測定すると、検知器の光電受光面上で若干、像形が変化するので正確な測光値を得るためには、検知部に積分球方式を使用する方が理に適っている。

図7には12mmの厚さの板ガラスの透過、反射スペクトルを示す。2,500nm附近でも、積分球で充分に測定できる。

反射測定では、図8に示すように積分球の測光窓部にスペーサを置き、まず反射率既知の常用標準板（例えば、アルミ蒸着面）で100%lineを補正しておき(a点に照射)、次に測定物質を密着しておく。表面および裏面の反射光 r_1 、 r_2 は積分球内壁にaおよびb点に光束を結ぶ。本試料では厚さ12mmであり約2mm程度ズレるが、積分球内壁の反射率の均質性からみて問題はない。このように両面の反射光を同時に取込んで測定できるので、太陽エネルギーの有効利用など窓ガラスの研究に有用である。表1には、アルミ蒸着面の分光反射率の標準値を示す。

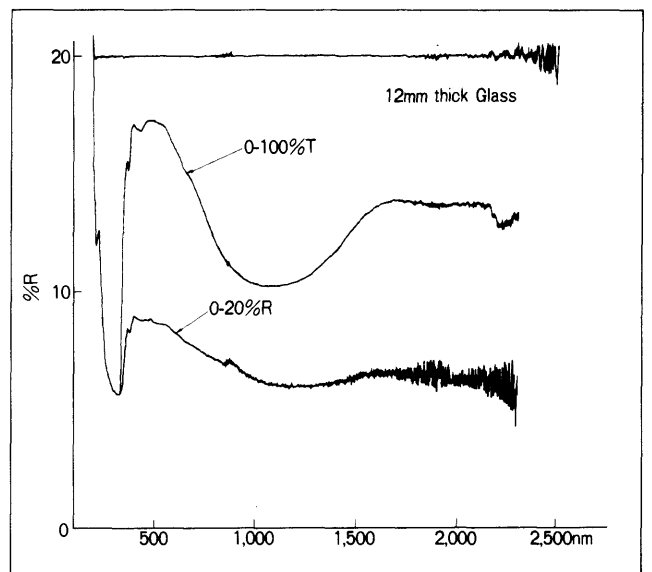


図7 板ガラスの透過、反射スペクトル(330形自記分光光度計)

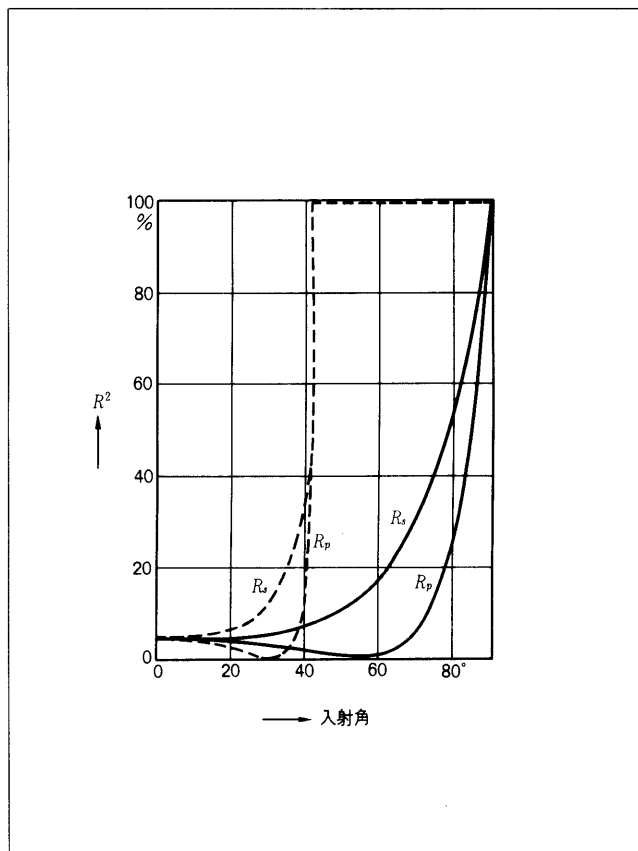


図11 入射角-反射率特性

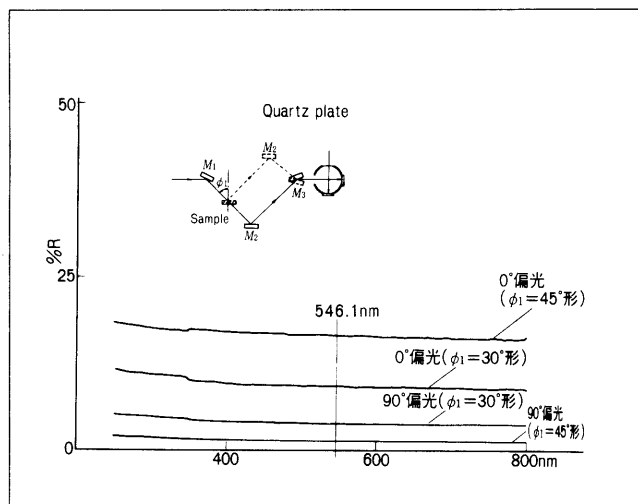


図12 石英板の45°正反射光と偏光特性

射光が正確に測定できる。

透過測定ではV字光路状態で、試料をそのまま試料ホルダに設置すればよい。

図11には、石英板への入射光および境界の面の垂線を含む面（入射面）と、これに垂直な平面を考え、この二つの平面内の、それぞれの偏光成分の計算値を示す。なお石英板の透過率は100%とした。

図12には、45°および30°正反射付属装置を用いてp成分、s成分の偏光に対する反射スペクトルを測定した結果を示す。

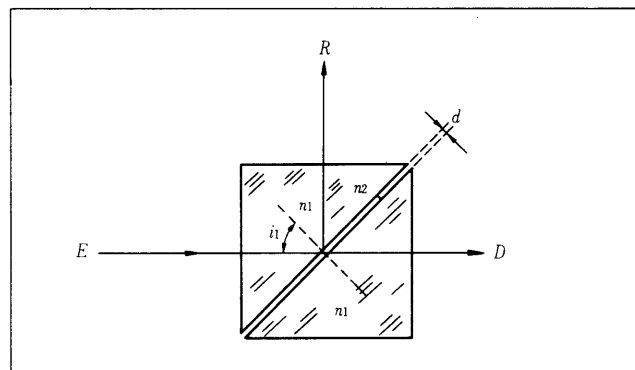


図13 全反射を利用する半透明プリズム

す。図11の計算値は1面の反射光を表わしているが、裏面反射も加えるとよく合致する。

(4) 半透明鏡の測定

図13のように1枚の直角プリズムに光を入れると、全反射による入射光は全部反射されるが、もう1枚のプリズムをこれに接近しておき距離dを光の波長の程度にすると、光の一部は第二のプリズム中に侵入する。間隔dを約 $\frac{1}{3}$ 波長にすれば45°の入射角の光に対して反射光と透過光がほぼ等しくなり、所謂ハーフプリズムが得られる。

図14には、このような半透明プリズムの偏光特性を、45°入射角正反射付属装置で測定したものである。図10に併記したように、試料ホルダ部のライン上に、二つのプリズムの接合部を合わせる。透過光はV字型光学系で、反射光はN字型光学系で得られる。

90°偏光では反射光が強く透過光は弱い。自然光と見合う45°偏光では反射光、透過光が大略等しく、半透明の特性が得られていることがわかる。

(5) レンズ反射防止膜の反射スペクトルの測定

図15には、反射防止用薄膜を蒸着したレンズ表面の反射特性と透過特性を示す。150-20形ダブルビーム分光光度計に大型試料室を取付けて測定した。

反射測定は図16に示すように、積分球部の測光窓に10°ス

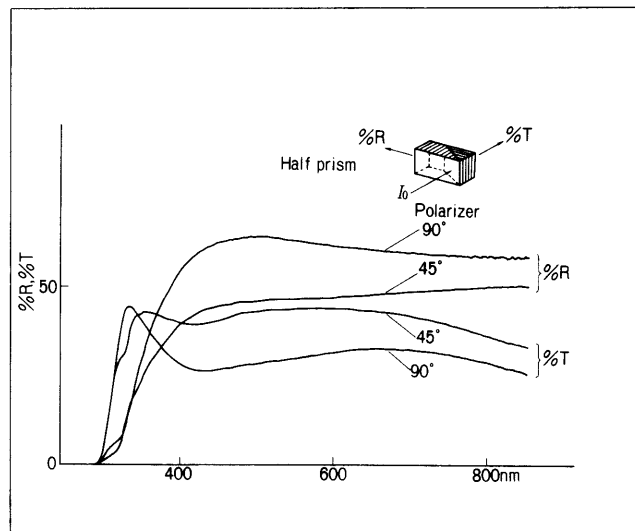


図14 半透明プリズムの偏光特性

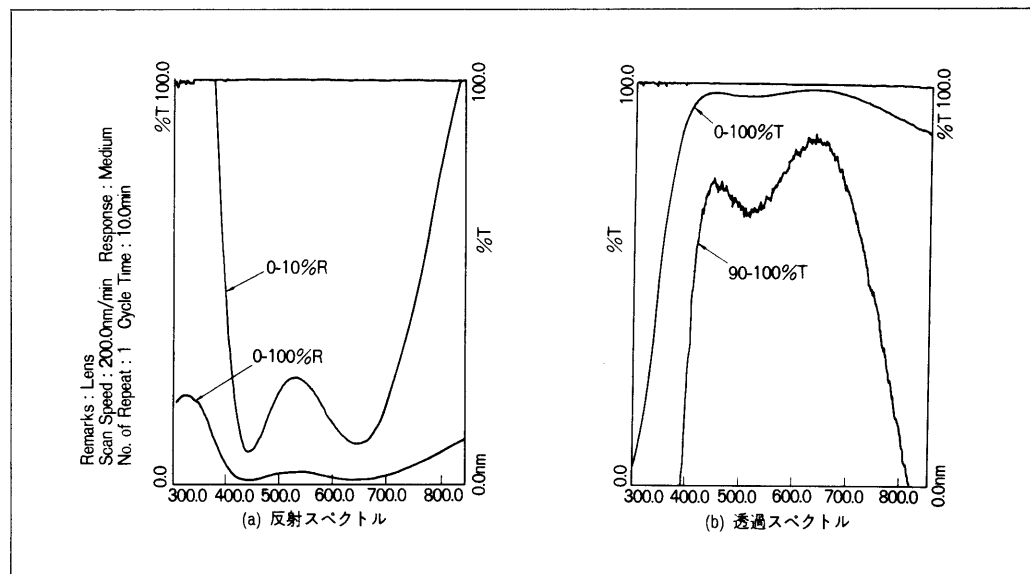


図15 レンズの透過スペクトルと表面反射スペクトル(150-20形ダブルビーム分光光度計)

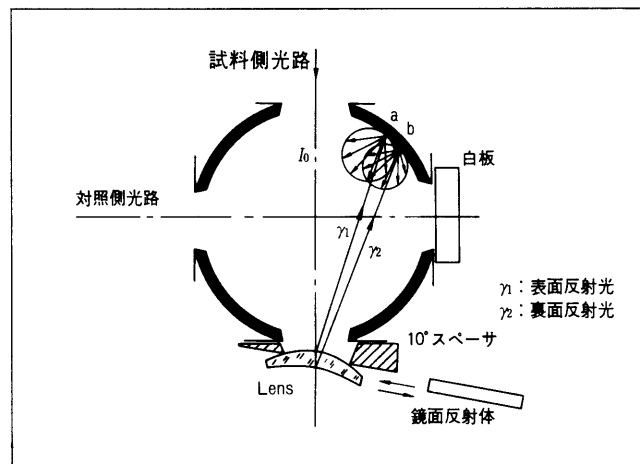


図16 測定に用いた積分球

ペーサを取付け、これにレンズを密着してセットする。積分球の入射窓からの光はレンズ表面に当たり、積分球内壁のa点に結像する。透過、屈折してレンズ裏面に達した光は、反射して再び積分球内壁のb点に結像するが、これらの位置および光束の大きさはレンズの幾何光学的な要因に依存する。いずれにしても反射光は球内壁に取込めるから正確な反射スペクトルが得られる。

図17には、220A形ダブルビーム分光光度計に大形試料室を設置して測定した。凸面入射と凹面入射で、反射スペクトルはよく重なり入射光の曲率面には無関係である。

図18には、5°正反射付属装置で測定した例を示すが、レンズへの入射方向に対して著しく測光値が相違する。

このように従来、ガラス平面に蒸着して測定したあと、この測光値をもとにしてレンズ計算を行っていたのが、レンズのコーティング面を直接測定できるので効率的である。

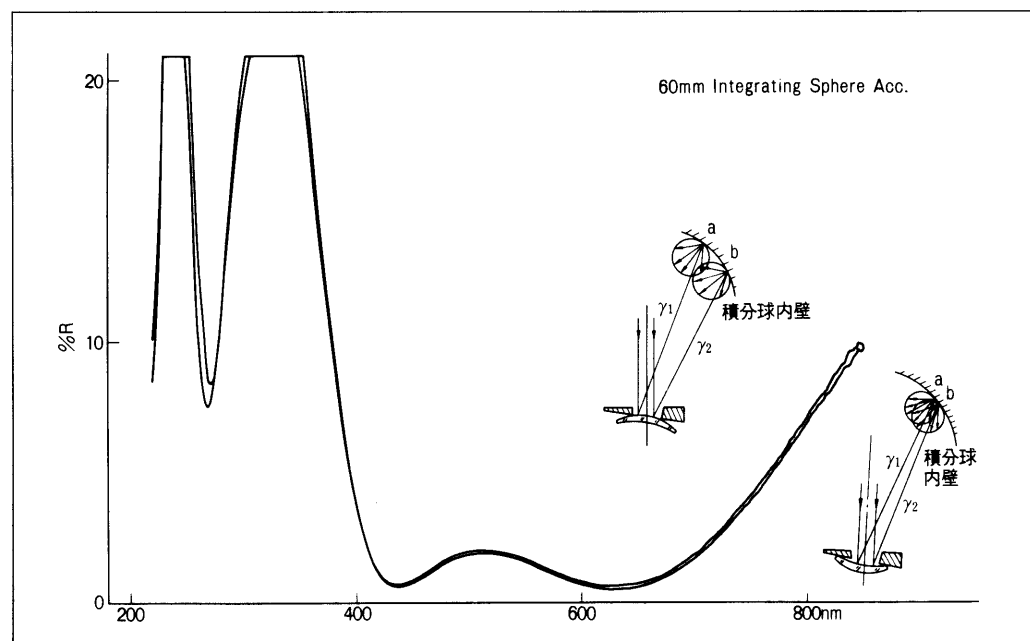


図17 凸面入射と凹面入射による反射スペクトル(220A形ダブルビーム分光光度計)

図18 凸面入射と凹面入射による
反射スペクトル (220A形ダ
ブルビーム分光光度計)

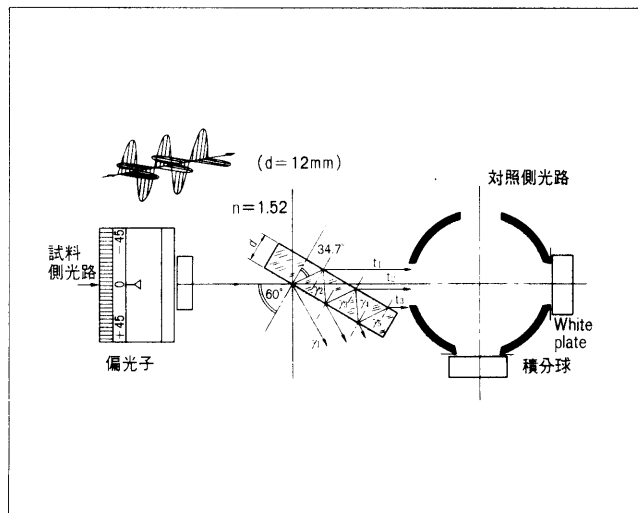
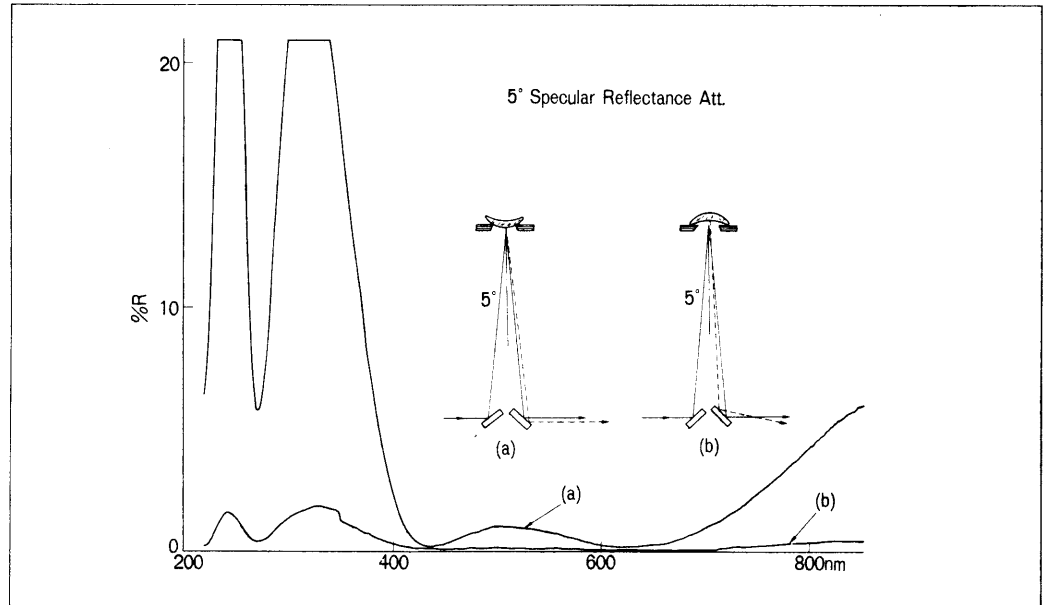


図19 入射角-透過率特性測定的光学系

(6) 厚い板ガラスの入射角-透過率特性の測定

太陽エネルギーを利用する省エネルギー方策上からも、板ガラスの入射角に対する透過率を正確に求めることが必要となる。このためには広いスペースと偏光子の設置、光軸のズレに対する集光効果、即ち積分球を用いることが不可欠となる。

図19には、大形試料室における12mmの厚板ガラスを60°入射角で測定する場合の光学系を示した。

屈折率が1.52附近のガラスでは、入射角60°で屈折角はおよそ34.7°であり、本試料の場合は厚さが12mmで透過光 t_1 は光軸から(空気の場合の)約6mm近く偏位する。またガラス内部での多重反射による二次透過光 t_2 は反対側に2mm偏位することになる。このため、分光光度計の標準状態で使用することは、先述した理由で(検知器の光電面分光感度ムラ)不可である。積分球を使用しなくてはならない。

その上、図11のガラスの入射角-反射率特性からも明らか

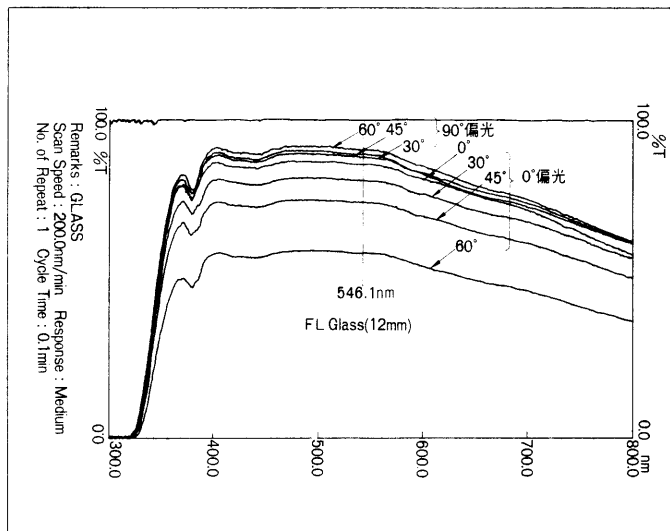


図20 各偏光成分と入射角-透過率特性(228形ダブルビーム分光光度計)

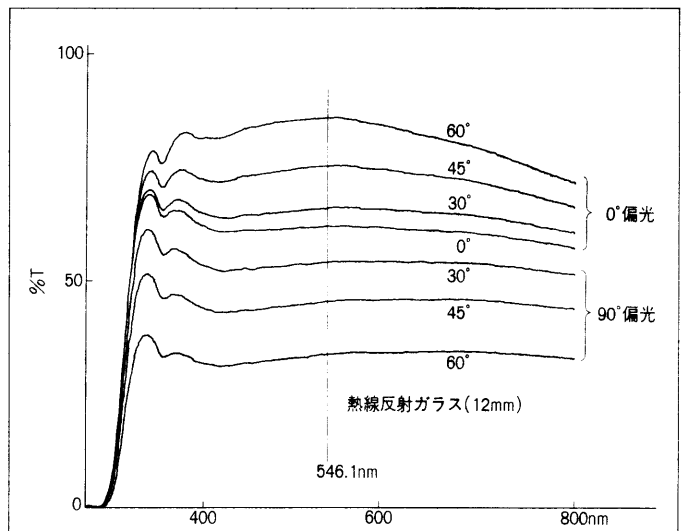


図21 熱線反射ガラスの各偏光成分と入射角-透過率特性(330形自記分光光度計)

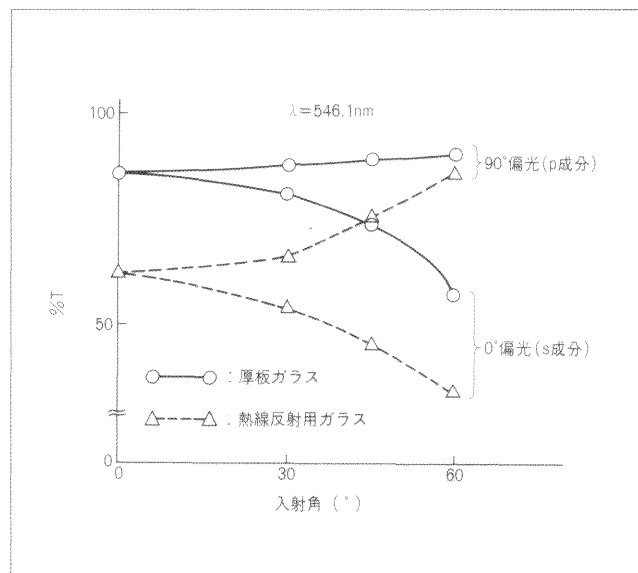


図22 各偏光成分における入射角と透過率の関係

のように、偏光のPおよびs成分により反射率が異なるから当然ながら透過特性もその影響を受けることになる。このため、偏光子を光路に挿入する必要があるから、相当に余裕のある広さの空間が必要である。本大形試料室では、

150mm×150mm程度の試料サイズまで測定できる広さがある。

図20には、12mm厚板ガラスにグラン-ティラー型偏光子を用いてp成分およびs成分に分けて入射した場合の入射角と透過率の関係を記録した。P成分は45°、60°では反射光が急激に減少するので透過率は僅か増加し、s成分では反射光の増加に見合って急激に減少することがわかる。

また図21には、熱線を反射させるためにガラス表面に金属薄膜処理した試料を同様に測定した。この場合は、ガラス本来の反射特性は消えて、各偏光成分に対して対称であり、その平均をとればほぼ平坦な特性が得られ、入射角に依存しないことがわかる。図22に波長546.1nmにおける入射角と透過率の関係を示した。

4. おわりに

最近の新技术の進歩は、新素材の開発、単結晶の研究など目覚ましく、特に半導体関連では加速化が著しい。またカメラ用、VTR用ズームレンズやレーザー用素材の品質管理では、製品そのものを測定したい場合が多く、そのためには試料室が十分に広い必要がある

また固体系試料では、幾何光学的、物理光学的な要因に対応するため偏光子の挿入、検知部に積分球を用いることが不可欠であり、本大形試料室はこれらの要請に応えるものと確信している。

Topics

R-250形 日立フーリエ変換 核磁気共鳴装置



R-250形日立フーリエ変換核磁気共鳴装置

日立R-250形は、実績のあるR-90H形フーリエ変換核磁気共鳴装置に続くシリーズ製品です。250MHz、5.87Teslaの超伝導磁石の採用により、従来最も稼働台数の多い200MHzクラス装置に比べ、基本性能に余裕を持ち、操作性に優れています。有機化合物分析を行なう広い分野で御利用頂けます。

■ 特 長

(1) 自動ロックオン

モニターテレビ上にて、重水素溶媒の名称を指定し、その信号を確認してから、ロックオン指定することにより、CPUが信号ピーク位置を検出して、自動的にロックオンします。

(2) 自動分解能調整

磁場の均一度を補正するすべてのシムコイルは、CPUでコントロールされます。特にZ₁とZ₂の2項は、CPUによる自動調整が行なわれるため、いつでも最高分解能を維持できます。

(3) メニュー方式

標準的な測定条件は、あらかじめ記憶されており、パルス回数、コメント以外は、ファンクションキーを押すだけで測定条件が設定できます。さらに、ユーザー独自に測定条件を登録できます。メニューは、標準、ユーザー合わせて最大30種まで可能です。

(4) 大容量メモリー

大容量ディスクメモリー装備により、多量のデータ収集ができます。また、ディスク内部に貯えられた豊富なソフトウェアにより、自動測定、広範囲の応用測定が可能です。

(5) 同時処理・測定

既測定データの処理と次の試料の測定が同時に並行して行なえます。例えば、新たな試料を測定しながら、既に測定済データの

- ① TMS合わせ、部分拡大
 - ② 記録計へのスペクトル書出し
 - ③ 測定条件表、ピーク位置、高さをプリンターへ出力
- 等の仕事を最大4項目まで、同時に行なえます。

■ 主な仕様

- | | |
|---|---------------------------------|
| (1) 磁場強度 | 5.8 Tesla |
| ¹ H共鳴周波数 | 250 MHz |
| (2) 標準測定核種 | ¹ H, ¹³ C |
| (3) 分解能 (¹ H, ¹³ C共) | ≤0.2 Hz |
| (4) 感度 (S/N) | |
| 5φ ¹ H専用 | ≥40 (0.1% Et-φ) |
| 10φ ¹³ C専用 | ≥40 (10% Et-φ) |
| (5) ロック | D-INT LOCK |
| (6) 試料温度可変範囲 | -100°C ~ +200°C |
| (7) He消費量 | 0.4 l/日 |
| N ₂ 消費量 | 4.2 l/日 |

解 説

655形日立高速液体クロマトグラフ

HITACHI Model 655 High Performance Liquid Chromatograph.

山崎 義一* 早川 克己* 嶋田 三男* 伊藤 三男* 飯田 洋** 塚田 勝男*

(昭和58年10月14日受理)

1. はじめに

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、カラム充填剤を含む分離技術の進歩により、初期の医薬品の分析から最近では生体成分の分析まで、その測定対象が著しく拡大された。また、その用途も研究用から工程管理などのルーチン分析にも使用されてきている。このように用途や分析対象が広がったため、その使用目的に応じ最適な装置の構成が自由にできることが重要となった。そこで装置を機能毎にユニット化し、目的に応じ柔軟な組合せができる655形日立高速液体クロマトグラフ(図1)を製品化したので紹介する。

2. 装置の概要

2.1 ポンプ

図2にポンプの機構図を示す。第1シリンダと第2シリンダは直列に接続されており、溶離液は第1シリンダにより吸入加圧され、第2シリンダを経由してカラムへ送られる。カムにより第1プランジャと第2プランジャを相補的に往復運動させることにより、ダンパなしで脈流の極めて少ない送液が可能となる。図3に第1シリンダと第2シリンダの吸入、吐出パターンを示す。カラムには第1シリンダと第2シリンダの合計吐出流量が送られる。溶媒の圧縮補正、脈流除去のために、カム1回転の間に4つの異なる送液モードを採用している。

(1) カム回転角が $0^\circ \sim 120^\circ$ の間

第1シリンダは溶離液を吸入し、第2シリンダだけで設

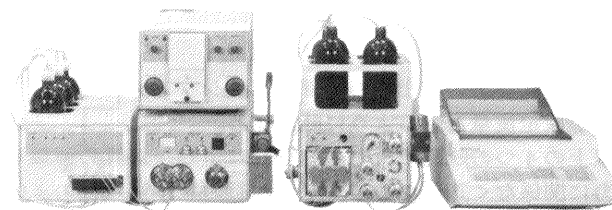


図1 655形日立高速液体クロマトグラフ
(反応システム, グラジエント装置, 蛍光モニター付)

定流量を吐出する。この場合、第1シリンダ内の圧力は常圧で、第2シリンダ内の圧力はカラム入口の圧力と等しい。

(2) カム回転角が $120^\circ \sim 240^\circ$ の間

シリンダ1とシリンダ2がそれぞれ設定流量の $\frac{1}{2}$ ずつ吐出するようにプランジャを駆動する。この場合、第1シリンダからの吐出は、シリンダ内の圧力が常圧からカラム入口圧に達するまで ($120^\circ \sim 240^\circ$) は吐出は行われぬ。すなわち、 $120^\circ \sim 240^\circ$ の間は第2シリンダだけが吐出を行う。したがって、この間の流量は設定流量の $\frac{1}{2}$ になってしまうので、カムの回転速度を2倍にし、第2シリンダだけで設定流量

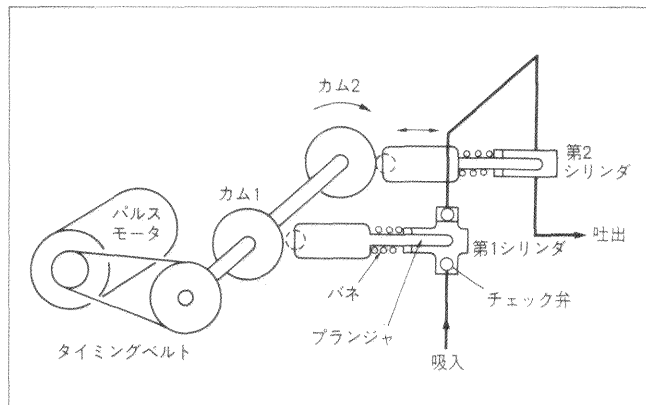


図2 ポンプ機構図

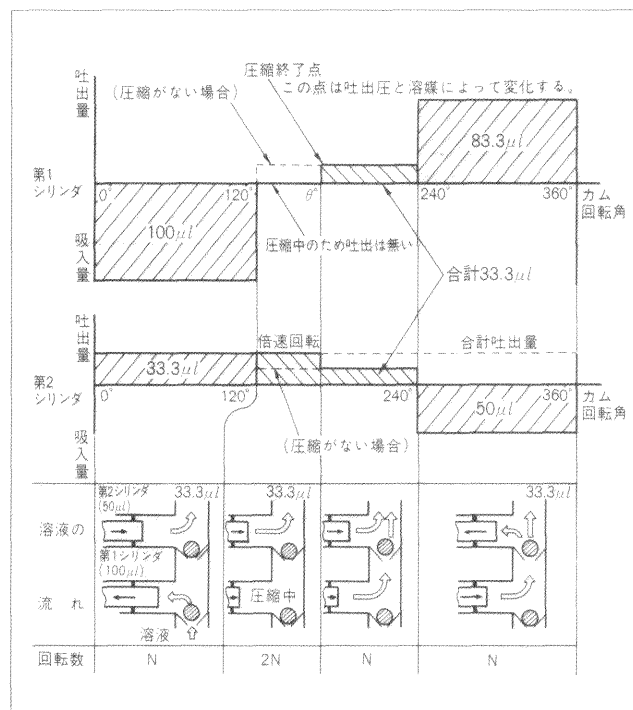


図3 ポンプの吐出パターン

* 日立製作所那珂工場 光学装置設計部

** 日立計測エンジニアリング株式会社

が出せるよう制御する。第1シリンダ内の圧力がカラム入口圧に達するまでのこの区間は溶媒の圧縮行程であり、圧縮の終了点(θ)は溶媒の圧縮率の違いや圧力によって変る。この点は圧力センサによって検出され、カムの回転速度を元に戻すように制御しているため、手動調整は一切不要である。

(3) カムの回転角が $\theta \sim 240^\circ$ の間

第1シリンダ内の圧力がカラム入口圧に達すると第1シリンダからの吐出が開始される。カムの回転速度を元に戻し、第1、第2シリンダはそれぞれ設定流量の $\frac{1}{2}$ ずつ吐出する。

(4) カムの回転角が $240^\circ \sim 360^\circ$ の間

第1シリンダの吐出液の一部を第2シリンダに吸入し、残りが設定流量となるように吐出する。

以上の4つの吐出モードの組合せにより、溶媒の種類や圧力に関係なく正確な流量で送液が行われ、再現性のよいクロマトグラムがえられる。表1に圧力を変えた場合の流量の測定結果を示す。

2.2 グラジエント装置

カラムに供給する溶離液の組成を経時的に変化させる装置で、多成分の混じった試料を分離するために必要な装置である。方法として図4に示すように2台のポンプを用い、A液、B液を別々のポンプで送液し、それぞれのポンプの流量を変化させる方法がある。2液はカラムの直前で混合される(高压混合)ので、実際にカラムに供給される溶離液の組成は、設定値から余り遅れないという特長がある。他の方法は図5に示すように1台のポンプを用い、ポンプに液を吸入する前にバルブの切換えにより溶離液の組成を変える方式である。この場合、バルブの開閉時間を制御することにより任意の組成比がえられる。ポンプが1台ですむという長所があるが、吸入前に液を混合(低压混合)する

表1 流量測定結果(溶媒:水)

流量設定値 (ml/min)	流量測定値 (ml/min)			
	5kg/cm ²	100kg/cm ²	200kg/cm ²	400kg/cm ²
1.0	0.993	1.020	1.022	1.026
3.0	2.993	3.033	3.029	3.059

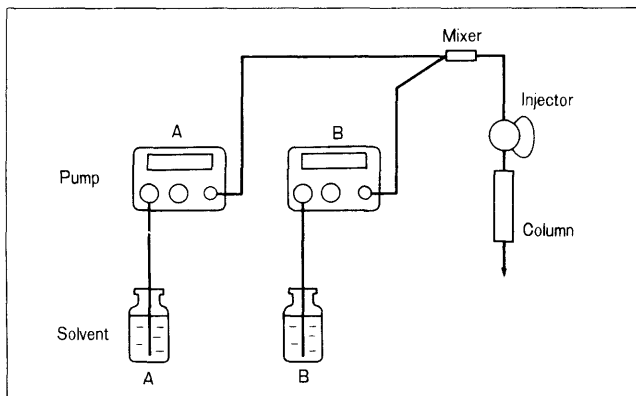


図4 高压混合グラジエント説明図

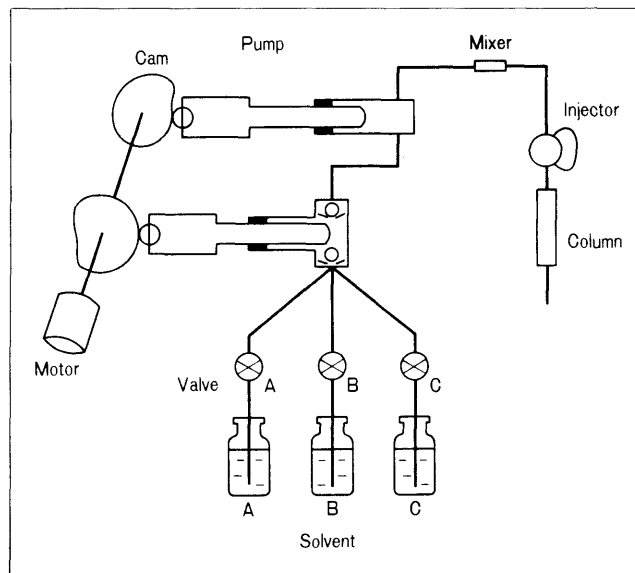


図5 低压混合グラジエント説明図

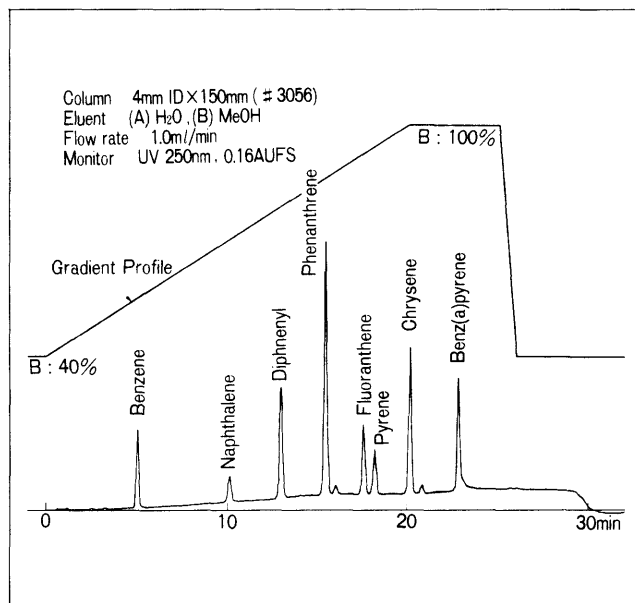


図6 低压側混合グラジエント装置による多環芳香族の分析

ため、気泡の発生により流量が不安定になる場合がある。655形では2つの方式のいずれも採用しており、使用目的によりどちらの方式でも選べる。低压混合方式では、液の混合時の気泡の発生や液の容積変化により、送液流量が不安定となるが、2.1で述べた液体の自動圧縮率補正機能により、気泡や液体の容積変化による液の圧縮率の変動を補償するため、安定な送液が可能である。図6に低压混合方式のグラジエント装置を用い、逆相クロマトグラフィーで多環芳香族を分析したクロマトグラムを示す。溶離液はA液に水、B液にメチルアルコールを用いているが、水とメチルアルコールのように混合時に気泡の発生しやすい場合でも安定した送液が確保され、再現精度の高い分析ができる。表2に図6と同一条件で5回連続分析した場合の保持時間のバラツキを示した。

表2 低圧混合グラジエントの再現精度（保持時間）

回数	ピーク名	Benzene	Diphenyl	Phenanthrene	Chrysene	Benz(a)pyrene
1		5.10 分	13.11 分	15.51 分	20.20 分	22.83 分
2		5.15	13.12	15.52	20.22	22.90
3		5.06	13.02	15.35	20.12	22.82
4		5.08	13.11	15.58	20.28	22.92
5		5.01	13.00	15.35	20.15	22.88
平均		5.08	13.07	15.46	20.19	22.87
バラツキ (%)		± 1.38	± 0.45	± 0.74	± 0.40	± 0.22

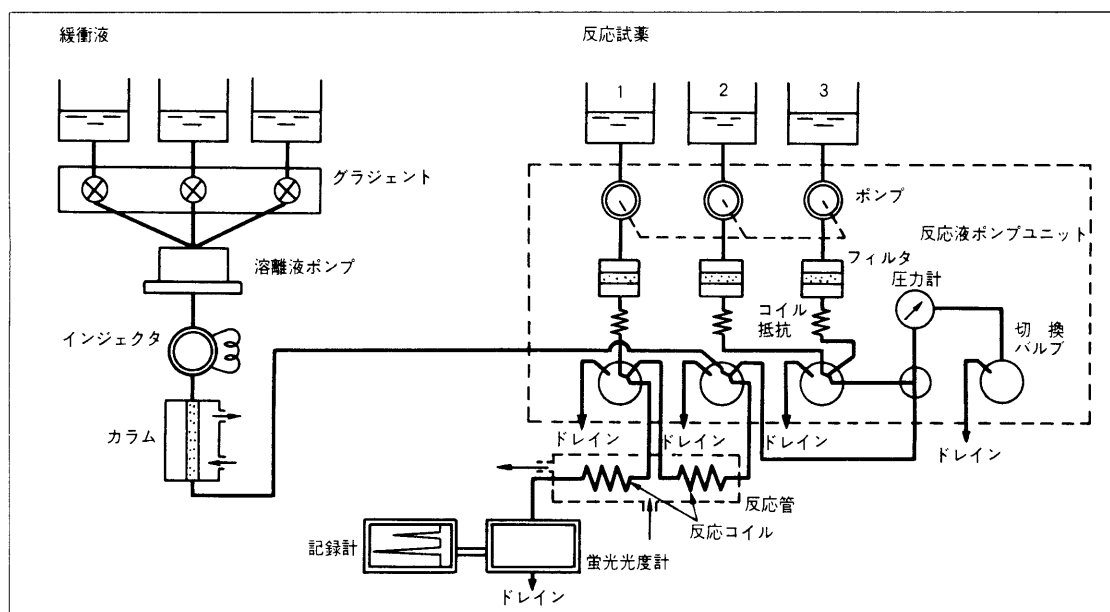


図7 グアニジノ化合物分析システムの流路図

2.3 反応システム

生体試料をはじめとする微量成分を高感度で選択的に検出する方法として、カラムからの溶出液に反応試薬を加えて反応させ、けい光検出器等で検出する方法（**post column derivatization**）が注目されている。この場合、反応試薬を送液するためのポンプ、発色反応をさせるための反応コイルが必要となる。又、反応試薬も1種類だけでなく2種類、3種類（2段階、3段階反応）と必要な場合もある。655形の反応システムは3種類の反応試薬を送液できる3連ポンプと反応コイルが1つのユニットにコンパクトにまとめられており、広範な発色反応に応用できる。図7にこの反応システムを用いグアニジノ化合物を分析する場合の流路図を示した。破線部分が反応システムである。グアニジノ化合物の場合、反応試薬は3種類必要であるが、このような多段反応の場合でも反応システムは1ユニットで間に合い、設置面積も少なくすむ（図1）。図8に反応システムを用いグアニジノ化合物を分析したクロマトグラムを示す。反応コイル（反応条件）を変えれば他の分析も可能である。図9には発色試薬としてO-フタルアルデヒド（OPA）を用いてアミノ酸を分析したクロマトグラムを示す。OPAはプロリン（Pro）のようなイミノ酸とは反応しないため、Proを検出するためには酸化反応が必要である。この場合にも反応試薬は3種類必要であるが、本反応システムを用いれば、イミノ酸を含んだアミノ酸のOPA反応による検出が可能である。

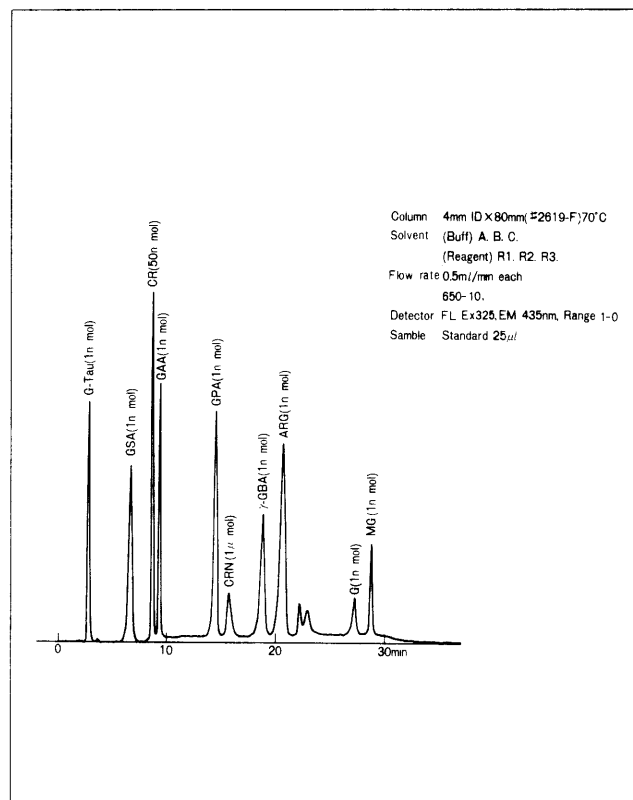


図8 反応システムを用いたグアニジノ化合物の分析

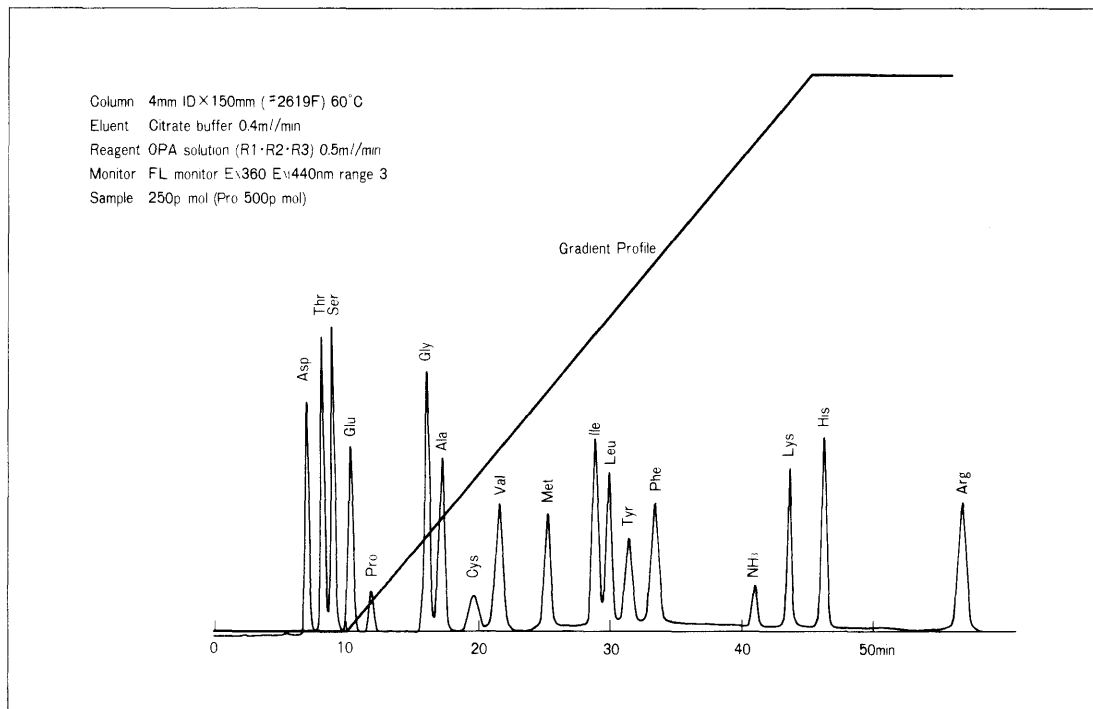


図9 反応システムを用いた
アミノ酸の分析

2.4 セミマイクロHPLC

カラムの径を小さくし、溶離液の送液量を微量化し、溶離液の消費量を大幅に減らしたHPLCがセミマイクロHPLCである。この場合カラム径を小さくすることにより、分離が従来法に比べ低下することがあってはならない。このためには、カラムの最適化設計と充填剤の改良が必要である。またポンプは正確な微量送液(10 μ l/min~100 μ l

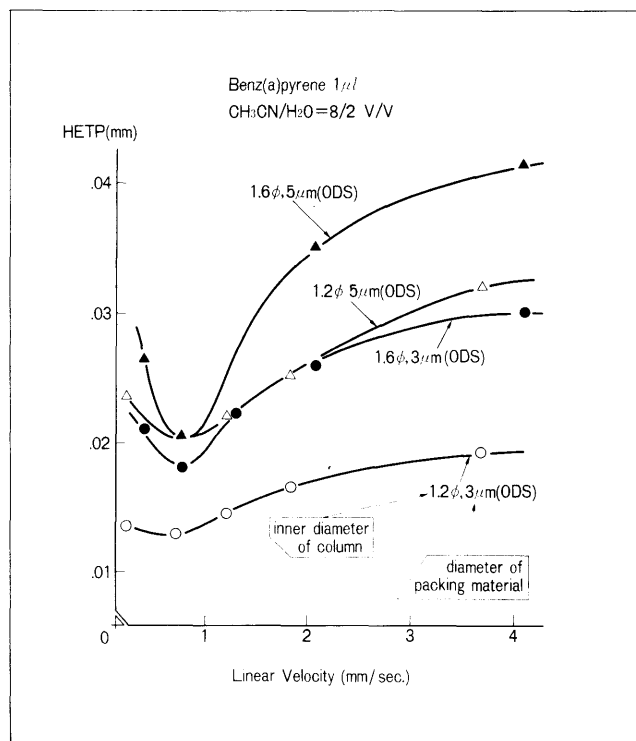


図10 カラム径、充填剤粒径、流速とHETPとの関係

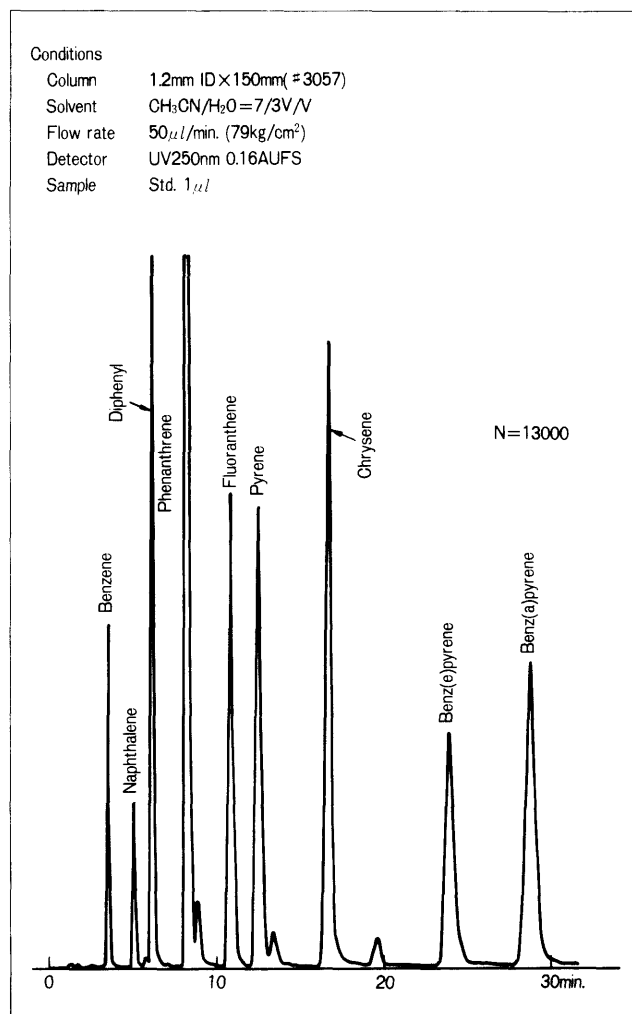


図11 セミマイクロHPLCによる多環芳香族の分析

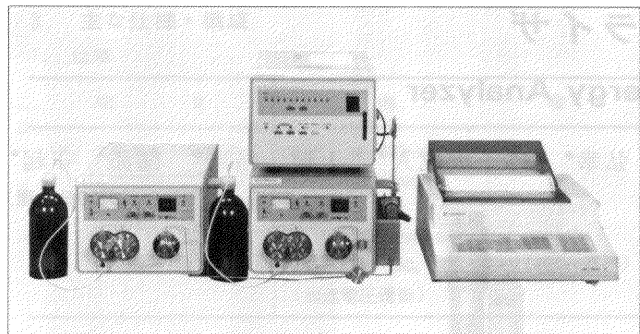


図12 グラジエント装置付 655-15形
日立セミマイクロ高速液体クロマトグラフ

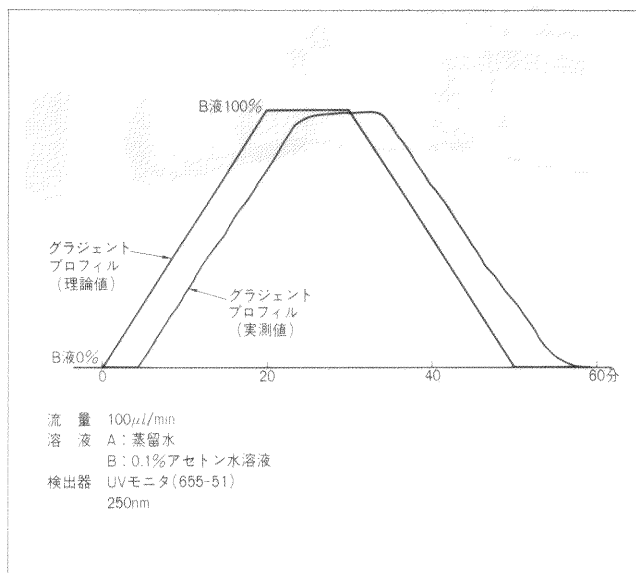


図13 セミマイクロHPLCのグラジエントプロフィール

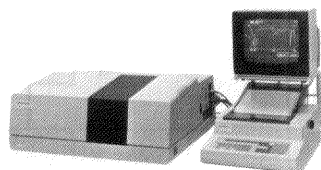
(/min)が可能であることと、カラム外でのピークの広がりを抑えるため、検出器のセル容量は極力小さくすることが必要である。図10にカラムの最適条件を検討したときのデータの一例を示す。充填剤は最も広く使用されているODS-シリカゲルを用いて検討した結果、内径1.2mmのカラムに粒径3 μ mの充填剤を充填した場合、理論段高さ(HETP)で0.015mmという高いカラム効率が得られた。この値は従来法(内径4mmのカラムに粒径5 μ mの充填剤を充填したカラム)と同等の値であり、カラムの性能を低下させずにマイクロ化が可能となった。実際にこのカラムを用い多環芳香族を分析したクロマトグラムを図11に示す。Benz(a)pyreneのピークで理論段数(N)は13,000段であり、従来法と同等の分離が達成された。この場合の溶離液の流量は、50 μ L/minで、従来法の1/20である。このようにセミマイクロHPLCは性能は従来法と変わらず、溶離液の消費量が従来法の1/10~1/50ですむことから、今後広く使用されるようになると思われる。655形ではセミマイクロHPLC用として微量送液可能な655-15形ポンプ、小デッドボリュームセルの655-51形UVモニターが用意されている。またセミマイクロHPLC用のグラジエント装置として高压混合方式の付属装置があり、グラジエント溶離法も可能である。図12にセミマイクロHPLC用グラジエント装置の外観図を示す。また図13にこのグラジエント装置を用いたときのグラジエントプロフィールを示す。

3. おわりに

以上 655 形の概要について述べた。本装置を用いた分析例は別にテクニカルデータとして順次発行してゆく所存である。また今回は、検出器、データ処理等の付属装置については触れなかったが、これらについては別の機会に報告したい。

Topics

270-50 形 日立赤外分光光度計



すでに270-30形赤外分光光度計で好評を得ているコンピューティング・レシオ法を採用し、日立独自の高エネルギーグレーティングによって、普通赤外域から遠赤外域にわたる広い波数領

域(4000~250 cm^{-1})を高い分解能で精度良く測定することができます。

■ 特 長

(1) 正確な測光値が得られるコンピューティング・レシオ法を採用

コンピューティング・レシオ法により、高精度な定量分析と、迅速な定性分析が可能になりました。また、微小な信号変化まで感度良く記録でき、微量測定の領域が広がりました。

(2) 定評のある“高エネルギーグレーティング”を2枚使用し、4000~250 cm^{-1} の広波数範囲が高分解能で測定可能

(3) 12インチCRTとグラフィックプリンタを標準装備

スペクトル、測光値、測定条件等がCRTに表示されます。また、グラフィックプリンタの採用により、ピーク検出等のデータ処理結果をチャート紙に

記録することができます。

(4) 豊富なデータ処理機能を内蔵

スムージングからピーク検出、吸収拡大、微分スペクトルにいたるまで、豊富なデータ処理機能を標準装備し、操作パネルからワンタッチで利用できます。

(5) スペクトルのファイルが可能

4つの全領域スペクトルをバッテリーでバックアップされたメモリに保存することができます。

(6) フロッピーディスク付属装置が接続可能

フロッピーディスクを接続することにより、スペクトルのファイル機能は飛躍的に拡大、1枚のディスクに50本の全領域スペクトルが記録できます。更に、部分構造解析等のオプションプログラムも利用することができます。

H-8020形日立電子線エネルギーアナライザ

HITACHI Model H-8020 Electron Beam Energy Analyzer for Electron Microscope.

小林 弘幸* 砂子沢成人* 上村 昌司* 窪添 守起*

(昭和58年10月20日受理)

1. はじめに

最近、金属、セラミックス、半導体などの材料分野で、例えば、ボロン、窒素、炭素などの軽元素分析に対する要求が非常に強い。数百オングストローム程度の微小領域の軽元素分析には、電子線エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS) が適している。

H-8020形日立電子線エネルギーアナライザは、このような軽元素分析を簡単に精度良く行うことを目的として開発された。

以下に装置の原理、機能、応用例について述べる。

2. 装置の概要

図1に装置のブロック図を示す。

試料を透過した電子線は試料との相互作用により、そのエネルギーの一部を失う。これら電子線はマグネットに入射し、その磁界により90° 偏向される。電子線の偏向量は電子線のエネルギーに依存するので、スリット面上には電子線エネルギースペクトルが現れる。スペクトルは光電子増倍管で検出し、専用CRTに表示されるとともに、レコーダに記録される。

従来の電子線エネルギーアナライザは、とかく操作が繁雑になりがちであったため、H-8020形では、性能向上とともに操作性の向上を目的として開発が行われた。

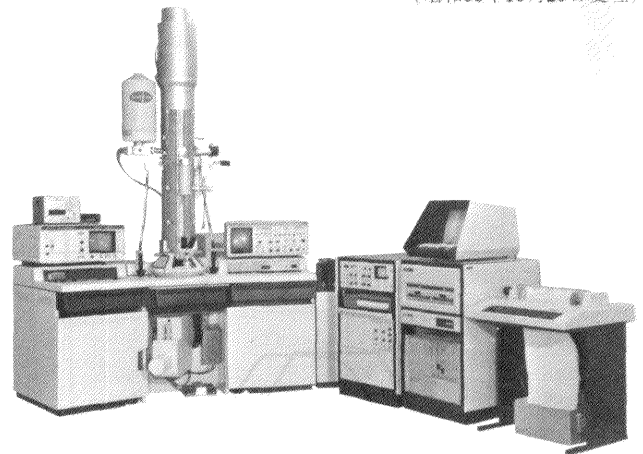
図1に示すように本装置では、マグネットの駆動電流をデジタル制御とし、エネルギー値の選択精度を向上させた。専用モニターCRTと、エネルギー値に対応する数値表示により、特定エネルギー選択の操作も容易に行うことができるように配慮した。

従来、ともすれば電氣的ドリフト、機械的軸ズレなどによりメインピークの位置ズレが発生する場合があったが、これを改善するため“オートメインピークサーチ”の機能を付加した。

また、エネルギーアナライザ専用の軸調整ユニットとスティグメータユニットを組込めば、一層のエネルギー分解能向上が可能となるよう構成した。

もちろん、視野の観察と分析との選択に際しては、デフレクタコイルの組込みにより、ワンタッチ切換え可能となっている。

スペクトル信号の出力段には、オートゲインコントロール機能が組込まれているため、オペレータは信号レベルの変化に付随する操作を行う必要がなくなっている。



H-8020電子線エネルギーアナライザを装着したH-800形日立電子顕微鏡

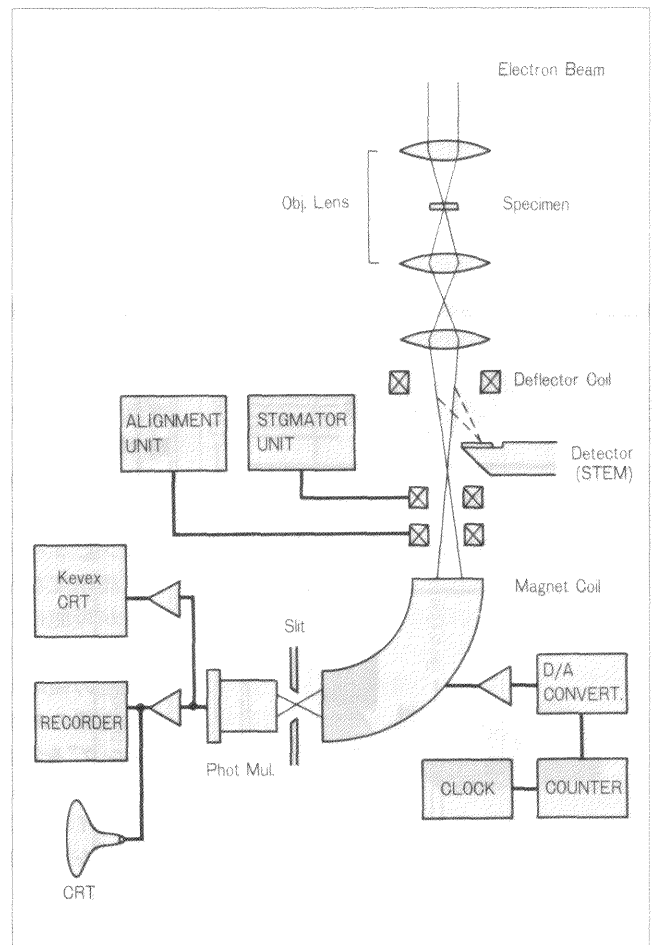


図1 H-8020EA装置構成図

* 日立製作所那珂工場 電子装置設計部

3. 主な仕様・構成

1. 仕様

項 目	内 容
(1) エネルギー分解能	4eV at 200kV (2eV attainable)
(2) エネルギー走査範囲	0~5keV (0.1~5eV/channel, Digital sweep)
(3) 加速電圧	200, 175, 150, 100, 75kV (200kV基準) (加速電圧連動)

2. 構成

項 目	内 容
(1) 分析部	扇形磁界形立体収束式マグネット
(2) 入射絞り	700, 500, 250, 100, 50, 30 $\mu\phi$ (S.A. Aperture と兼用)
(3) 出射絞り	0~0.5mm連続可変 5 μm 再現保証
(4) 観察/分析切換え	偏向コイルによるワンタッチ切換え
(5) 電子光学系	C.P.U. によるEA専用レンズ系組込
(6) 検出器	シンチレータ+光電子増倍管
(7) 表示装置	EA専用・モニタCRT X-T レコーダ KEVEX CRT * H 8010 CRT * (Mapping Image)

* : Option

4. 測定例

図2にエネルギー分解能の測定例を示す。

加速電圧200kVで、アルミニウム薄形試料のプラズマロスピークを基準とし2eVのエネルギー分解能が得られている。この分解能は、ほとんどフィラメントの熱電子のエネルギーのゆらぎによって決まっている。

図3に窒化ボロンの分析例を示す。2eV程度の分解能で分析を行うことにより、ボロンピークの微細構造を明瞭に観察することができる。

なお、本装置では、エネルギーロス電子線による元素マッピングに対しての配慮をした。

EELSのスペクトルは、試料の厚みに極めて敏感で、一般には元素マッピング像を得ることが困難である。しかし、図4に示すようにマグネットの出射側に電極を設けたことにより、エネルギー値選択の高速化が可能となり、いくつかの方法で元素マッピング像が得られる。

例えば、図のように、ロックインアンプの搬送波を電極を用いて電子線に与え、光電子増倍管の出力をロックインアンプを介して走査像観察装置H-8010のCRTに表示する。ロックインアンプ出力は、軽元素ピークに対応した微分波形となるので、バックグラウンドの影響のない元素マッピング像が観察できる。

図5は、このようにして得られたボロン及び炭素の元素マッピング像である。それぞれの元素の分布状態が明瞭に識別できる。試料は、マイクログリッドに乗せた窒化ボロンである。

また、画像処理を用いたデジタル元素マッピング法も可能であるが、詳細については別の機会に報告する。

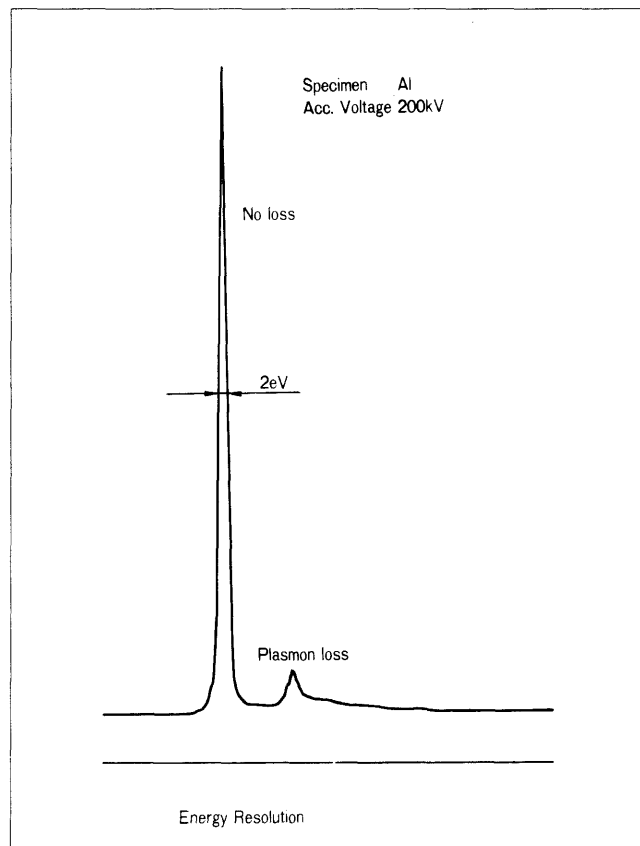


図2 エネルギー分解能測定例

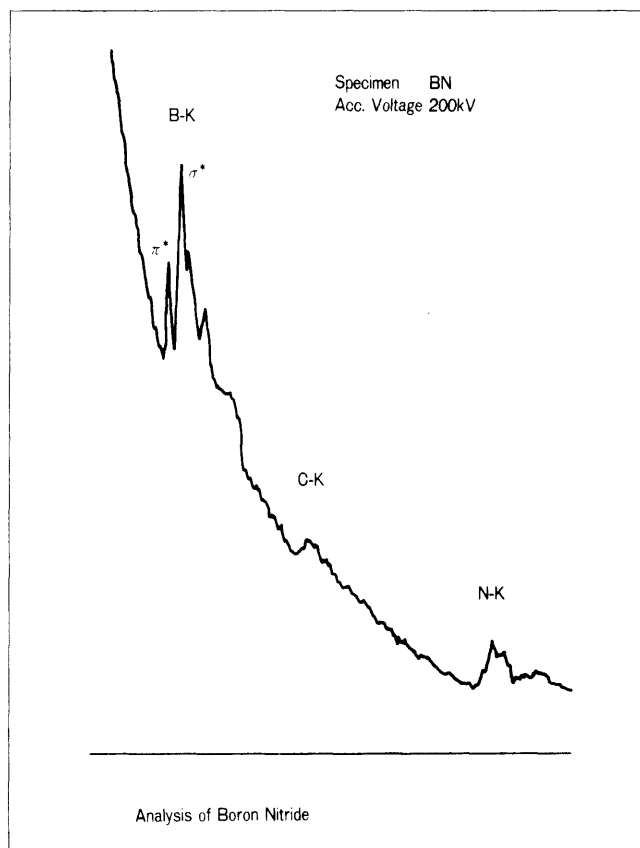


図3 窒化ボロンの分析例

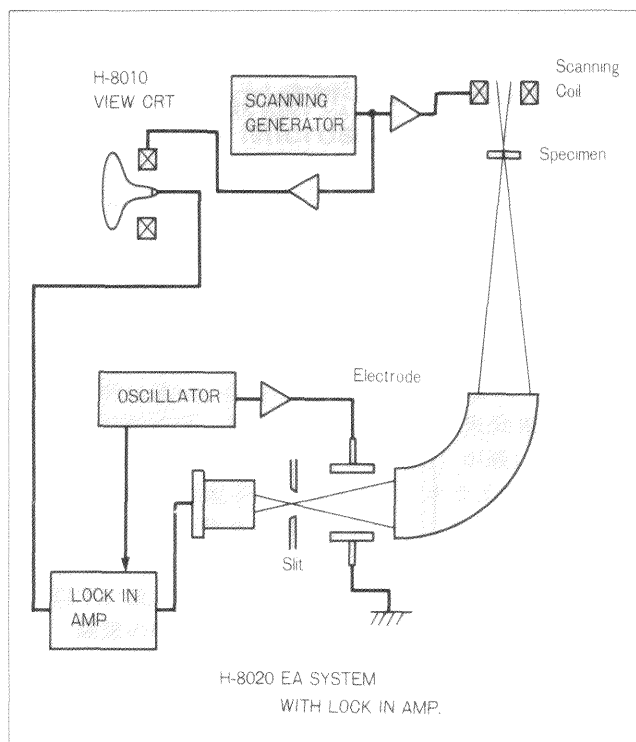


図4 ロックインアンプを用いてマッピングを行うときの構成図

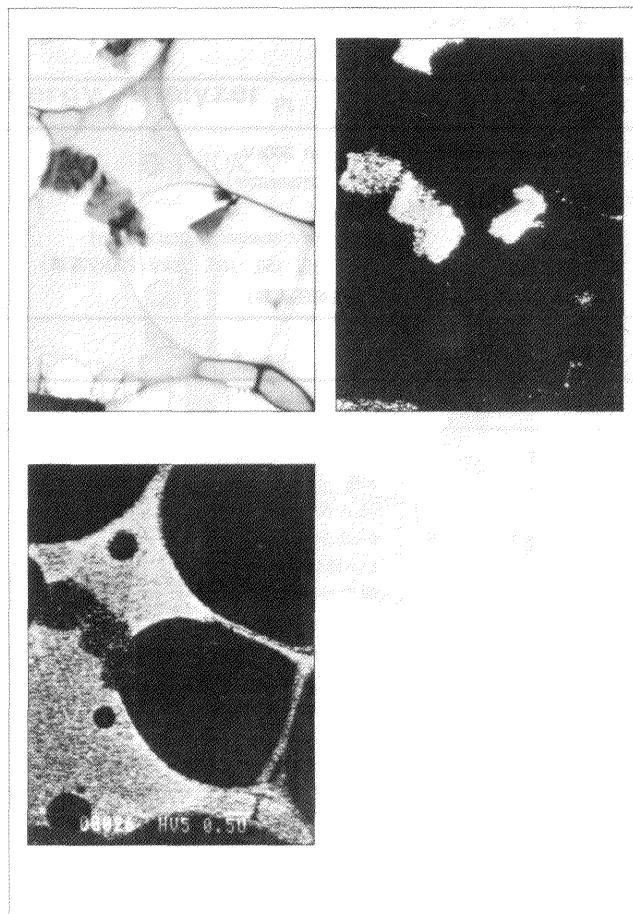


図5 元素マッピング像

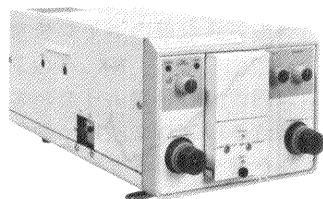
5. おわりに

今回、新たに開発されたH-8020形電子線エネルギーアナライザーの概要について報告した。

微小領域の軽元素分析に対する要求は強まる一方であり、本装置が、新材料研究あるいは生物分野の研究の進歩に役立つことを期待している。

Topics

F1000形 日立液クロ用蛍光光度計



液体クロマトグラフが生化学、医学の分野に普及するに従い、蛍光検知法が重要視されるようになりました。特に高感度・高安定で、しかも小形・低

価格の液クロ用蛍光光度計の要求は、非常に強くなっています。F1000形液クロ用蛍光光度計は、このような要求に従って開発されたものです。従来より感度の点で高い評価を得ていた650-10LC形と感度的に同等であるにもかかわらず、装置の大きさが約1/3で、大幅に低価格です。また透過単色光モニタ方式の比測光の採用により、安定性の点でも優れています。

今後大きく伸びる応用分野としては、反応液クロと結びついた応用分野があげられます。

■特長

- (1) 高感度: 150WのXeランプと、回析効率の高い無収差凹面回析格子の使用
- (2) 低散乱光: 黒色石英によるフローセル部での散乱光カット
- (3) 高安定: 透過単色光モニタ形比測光

(4) オゾン自己解消形ランプハウス

- (5) 全般にセル容量が小さく、また3種類の容量より選択可。

■主な仕様

- (1) 光源: 150W Xeランプ、オゾン解消機構
- (2) 分光器: メカニカルルーリング無収差凹面回析格子—6001/mm、ブレース波長Ex200nm, Em400nm—
- (3) バンド幅: Ex, Emとも15nm
- (4) 波長範囲: Ex220~650nm, Em220~730nm
- (5) 測光方式: 透過単色光モニタ方式比測光
- (6) 感度: 硫酸キニーネ 0.2pg
- (7) 装置サイズ: 26(幅)×50(奥行)×20(高さ)cm
- (8) フローセル容量(照射容量): 12μl, 2μl, 40μlの中から選択

原子吸光・発光分光法 小特集

Z-6000/7000形日立偏光ゼーマン原子吸光分光光度計

HITACHI Models Z-6000/7000 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer

古賀正太佳* 塚田 正道* 北川 正敏* 山田 英雄* 上武 成吾*

(昭和58年9月30日受理)

1. はじめに

原子吸光分析法は、既に30年近い歴史を持ち、幅広い元素を対象に、高感度、迅速、簡便、かつ高精度測定を特長として、元素分析の分野に定着している。最近では、特に生体試料中の微量金属分析、各種材料の品質管理等の分野において、高精度かつ高感度分析の要求が強まって来ている。

一方、原子吸光法の歴史の中で、一つの成果として、より高精度測定を可能にした、ゼーマン効果を利用したゼーマン原子吸光法⁽¹⁾が挙げられる。原子吸光法においては、サンプル室での減光の要因として、原子吸収以外にも、分子吸収、煙等の微粒子による散乱、すなわちバックグラウンド吸収がある。ゼーマン原子吸光法は、ゼーマン効果による原子線の波長シフトと偏光特性を利用し、原子吸収とバックグラウンド吸収を、同一波長かつ同一スペクトルで測定し、原子吸収にのみ比例する信号を取出す方法である。従来の連続光源を用いるバックグラウンド吸収補正法と比べ、より高精度な測定が、より単純な光学系で達成される。ゼーマン原子吸光法は、最初の装置である501形日立水銀分析計より、既に10年の歳月がたち、1982年には日本工業規格に登録され(JIS K0121-1982 原子吸光分析のための通則)、現在では原子吸光法における主流の位置を占めつつある。

Z-6000形は、サンプルの原子化手段としてフレイムを用いた装置であり、Z-7000形は、より高感度測定ができるグラファイトアトマイザを用いた装置である。いずれも最新の技術を盛り込んだゼーマン原子吸光光度計であり、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である。図1にZ-6000形、Z-7000形の外観を示す。

2. ゼーマン光学系

図2にゼーマン光学系を示す。光源からの光は出射スリットの後に設置された固定偏光子(ウォラストンプリズム)により、磁場と平行な方向の直線偏光成分 $P_{\parallel}$ と、磁場に垂直な方向の直線偏光成分 $P_{\perp}$ の2本に分かれる。ビームセクタは回転しており、2本のビームの中の1本を、時間的に交互に通過させ、ホトマルチプライヤに導く。 $P_{\parallel}$ と $P_{\perp}$ がダブルビーム光学系を形成しており、 $P_{\parallel}$ は原子吸収とバックグラウンド吸収を測定するサンプル光、 $P_{\perp}$ はバックグラウンド吸収を測定するレファレンス光に対応する。

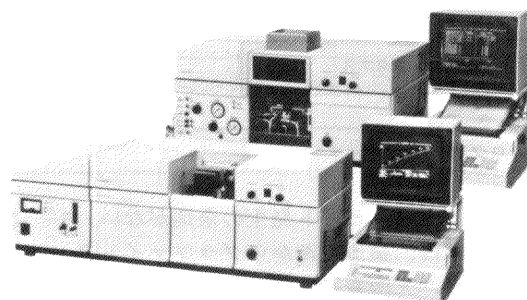


図1 日立偏光ゼーマン原子吸光分光光度計
(上) Z-6000形 (下) Z-7000形

$P_{\perp}$ は、フレイムまたはグラファイトアトマイザを迂回することなく、 $P_{\parallel}$ と全く同じ経路を通過し、偏光ゼーマン法以外では考えられない理想的なダブルビーム光学系になっている。

3. 電気系

図3に電気系を示す。本システムにおいては、電源周波数で回転するヒステリシス・シンクロサモータが基本になっている。モータに取付けたビームセクタは、電源周波数(50/60Hz)でサンプル光とレファレンス光の切り換えを行うだけでなく、エンコーダの機能も持っており、30倍の周波数(1500/1800Hz)を発生する。この信号は波形整形後、ホローカソードランプを変調点灯する。従って、サンプル光またはレファレンス光の一区間では、常に同期して5周

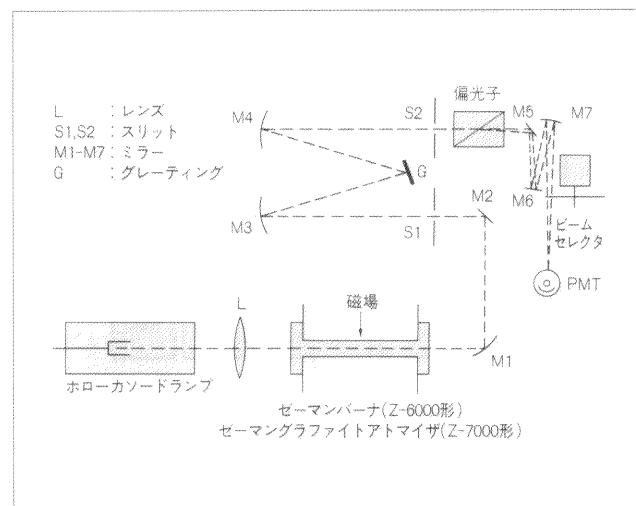


図2 ゼーマン光学系

* 日立製作所那珂工場 光学装置設計部

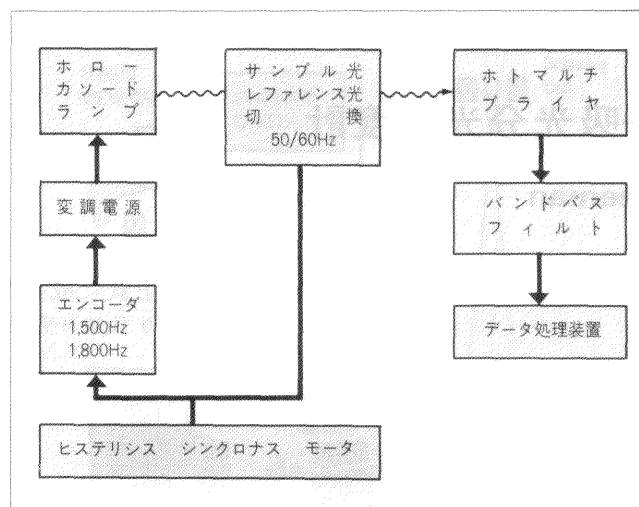


図3 アナログ電気系

期の光源変調があり、ビート発生の余地がない。さらにZ-7000形の場合には、交流電源からグラファイトアトマイザを加熱しており、光源変調、サンプル光とレファレンス光の切替の3者の周波数成分の同期がとれている。複数の周波数が混在するシステムにおいては、ビートを防止するために、同期を取る等の根本的な配慮が必要である。

4. データ処理装置

図4にデータ処理装置の構成を示す。ホットマルチブライヤからの信号は、A/Dコンバータを通り、コンピュータでLOG

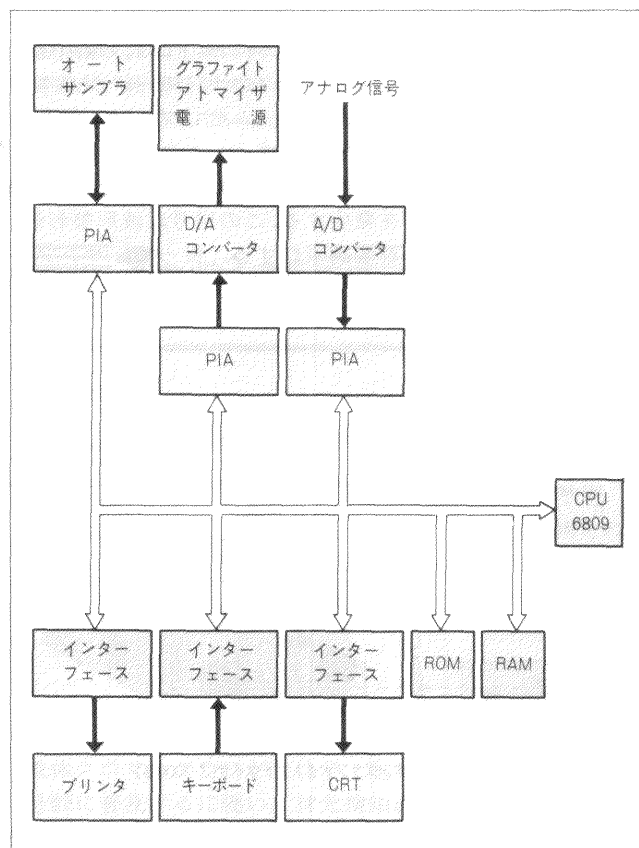


図4 データ処理装置の構成

変換され、あらかじめキーボードから指定した方法で計算され、結果をCRTとプリンタに出力する。さらに、Z-7000形では、ROMまたはキーボードから指定した温度プログラムで、グラファイトアトマイザ電源を制御している。さらに付属品のオートサンプラも制御する。CRTは12インチでグラフィック表示機能を持ち、測定結果だけでなく検量線およびベースラインを表示する。プリンタもグラフィック機能を持ち、かつ69文字/行の大形であり、CRT画面のコピーも可能である。

5. 検量線作成機能

データ処理装置のソフトウェアの一例として、検量線作成機能について紹介する。標準試料は、ブランクを含めて最大7個まで利用でき、それに対応する検量線曲がり補正法は、表1に示す8種類準備している。1.は直線近似であり、低濃度域では多くの元素に適用できる。2.~4.は、低濃度域では直線であるが、高濃度になるに従い飽和傾向を示す一般的な検量線に適している。5.~7.は、低濃度域で既にわずかに飽和傾向を示すが、高濃度域でも飽和に至らず直線的にのびる検量線に適している。両者の場合におい

表1 8種類の検量線作成法

1. $Y=aX+b$	1次式
2. $Y=aX^2+bX+c$	2次式
3. $Y=aX^3+bX^2+cX+d$	3次式
4. $Y=aX^4+bX^3+cX^2+dX+e$	4次式
5. $X=aY^2+bY+c$	2次式
6. $X=aY^3+bY^2+cY+d$	3次式
7. $X=aY^4+bY^3+cY^2+dY+e$	4次式
8. 折線近似	

ただし Y:吸光度

X:濃度

a, b, c, d および e: 定数

(最小2乗法で求める。)

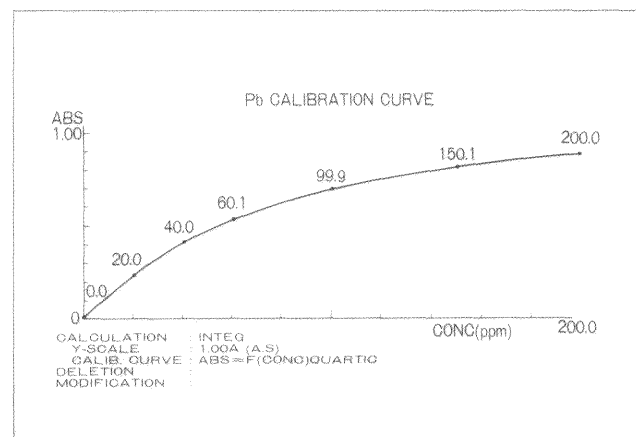


図5 $Y=aX^4+bX^3+cX^2+dX+e$ を用いた検量線曲がり補正
鉛 標準試料 Z-6000形フレーム法

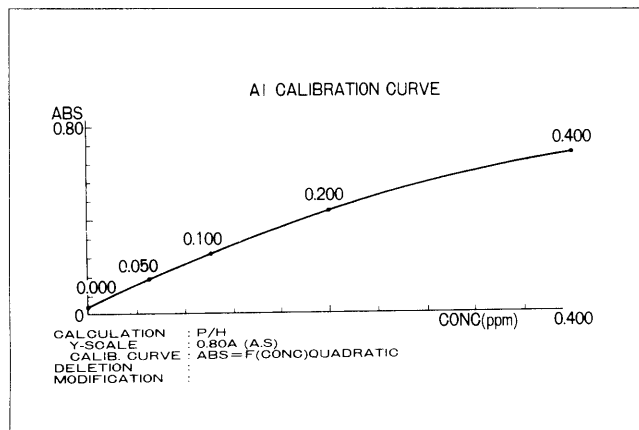


図6 $Y = aX^2 + bX + c$ を用いた検量線曲がり補正
アルミニウム 標準試料 Z-7000形グラファイトアトマイザ法

て、曲がりが大きくなるに従い、次数の高い関数が必要になってくる。8.は単純なべき関数では対応できない複雑な曲がりの検量線に適している。

表1の2.~4.の場合に吸光から濃度を求めるためには、2.~4.次式を解く必要があり、ニュートンの方法を用いて解を求めている。検量線の曲がり方によっては、従来のニュートンの方法では間違った解を得る危険性がある。本装置では、原子吸光光度計の検量線の曲がり方に合うように、従来のニュートンの方法を修正し、2.~4.の関数を用いることを可能にした。図5と図6に、検量線曲がり補正の一例を示す。

6. 測定

図7にCRTを用いたベースラインのモニタの一例を示す。Z-7000形を用い、Cdの測定を行った場合である。従来はアナログ記録計を用いていたため、ペンの信号追従能力に限界があったが、CRTにグラフィック表示することにより、リアルタイムで正確に信号をモニタすることができる。

図8は、プリンタをアナログ記録計として用いた一例である。Z-7000形を用いて、Coの測定を行っており、原子化ステージのみプリンタに出力している。

7. 主な仕様

光学系	ゼーマン効果によるダブルビーム
焦点距離	450mm
分散能	1.2nm/mm
光源	1500/1800Hz 直流重畳高速点灯
偏光子	ウォラストンプリズム
ガス制御部	マニホールド無配管接続 (Z-6000形)
安全監視機能	フレームセンサ、助燃ガス圧センサ、トレイン液面センサ、バーナヘッドインタロック
グラファイトアトマイザ (Z-7000形)	
電流制御方式	実効値位相制御
加熱電力(最大)	12.5V 400A
ステージ数	10段階
ゼーマン効果用磁石	0.9テスラ (Z-6000形) 1.0テスラ (Z-7000形)

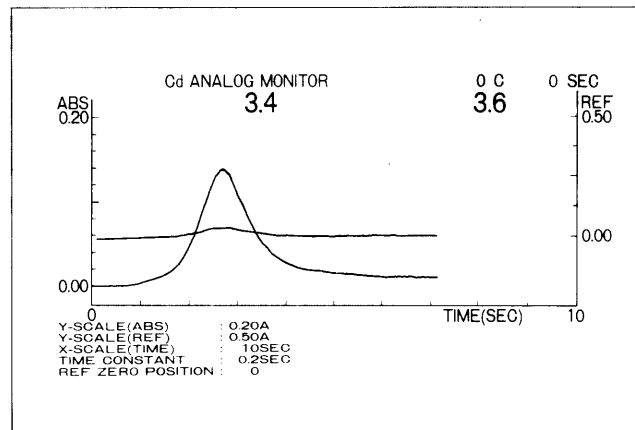


図7 CRTを用いたアナログモニタの例
(Z-7000形：Cd)

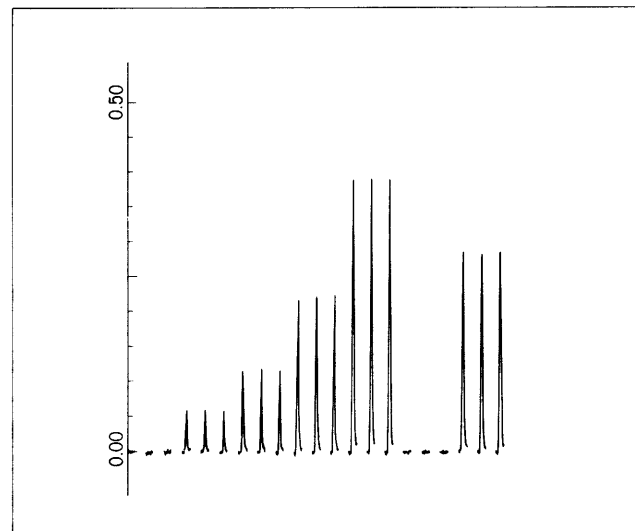


図8 プリンタを用いたアナログモニタの例
(Z-7000形：Co)

表示装置	12インチグラフィックCRT
信号の種類	ゼーマンAA, レファレンス, サンプル
記録計	サーマルドットタイプ グラフィックプリンタ
	69文字/行, 185mm

8. おわりに

以上、Z-6000/7000形日立偏光ゼーマン原子吸光分光光度計の概要を述べた。ゼーマン原子吸光法の市場への導入より10年が経過し、研究室用の特殊な装置であった初期の時代に比べ、現在では広く普及して来ている。今回、ゼーマン原子吸光光度計がさらに使い易くなり、原子吸光法はゼーマン法に限るという時代への第一歩となることが期待されている。

306形日立スーパースキャンICP発光分析システムによる 微量元素の分析

Trace Elemental Analysis by HITACNI Model 306 Super Scan ICP Emission Spectrometer System.

橋本 正雄** 米谷 明* 岡村 京美* 内野 興一* 大石 公之助** 小泉 英明***

(昭和58年9月13日受理)

1. はじめに

306形日立スーパースキャンICP発光分析システム(以下、306形と略す。)は(1) 従来にない50line/minの高速走査ができる。(2) そのため、試料量が少なく済み、アルゴンガスの消費量も少なく済み。(3) デュアルモノクロ使用のため、多岐のユニークな分析ができる。(4) 使い易い分析ソフト(コンピュータの)が豊富であり、研究、応用の両面で幅広い分野に適用できる等、数々の特長を備えている¹⁾。

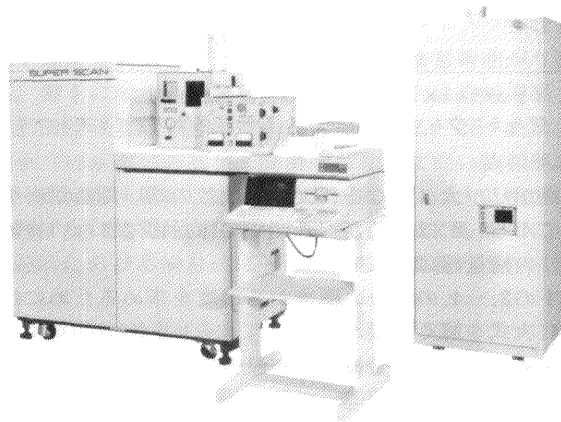
本報告ではこれらの特長が実際の分析にどのように生かせるか、実例をもって示し、306形を使用して研究、分析を行なう方面の参考に供したい。

2. 基礎的検討

2.1 溶液の液性

濃度範囲が非常に広い(例えば、数十分の1ppm～数百ppm)一連の試料群を扱うことを考える。測定誤差を小さくする努力の一つとして、試料溶液の濃度と標準溶液の濃度を大体合わせることが常法であり、その為、濃度範囲が広い時には多点校正による検量線を作成することになる。通常、1000ppmの母標準液(約1Nの塩酸、または硝酸酸性になっていることが多い。)を希釈して、数点の濃度の標準液を作成する。単に蒸留水で希釈しただけでは酸濃度が各濃度の標準液で異なってきた、**図1**の様に検量線が直線にならないことが普通である²⁾ 直線からのずれは希釈操作の誤差以上のものである。この曲がりの主な原因は酸濃度の違いによる溶液の粘性の違いがネブライザーへの溶液の供給量や噴霧効率の違いとなって現われ、実質濃度が予想濃度と変わるのではないかと考えられる。事実、**図1**の各濃度の標準液について、酸濃度を1000ppm母液のそれと合わせて検量線を作成すると、**図2**の様に直線になる。曲がった検量線と直線の検量線では、この場合、最大、数十ppmもの差になり、不注意に検量線を作成すると大きな誤差になる。

酸の影響(干渉)をよりはっきり見る為に、着目している元素(以下、測定元素と略す。)の濃度を一定にして、酸濃度を増加させてみる。**図3**(C)からわかる様に、酸濃度の増加は測定元素濃度にみかけ上の低下をもたらす。“みかけ上”と述べた理由は、各酸濃度の溶液を蒸留水で希釈して希釈倍率をかけた結果は予想の元素濃度をほぼ再現す



るからである。

先に酸の影響は主として粘性を通じて現われると述べたが、これを確かめる。粘性が大きく、かつプラズマ中で安定に燃焼するものとしてエチレングリコール(以下、EGと略す。)を選び、50%EG溶液におけるNiに対する塩酸の干渉を調べた。**図5**(B)よりわかる様に、塩酸の干渉効果が水溶液に比して大幅に弱まっていることがわかる。これは50%EGを加えたために液の粘性が主としてEGの粘性で決まっていて、塩酸の粘性の変化はEGの大きな粘性³⁾に埋没してしまったためと考えられる。酸濃度とともにまだ若

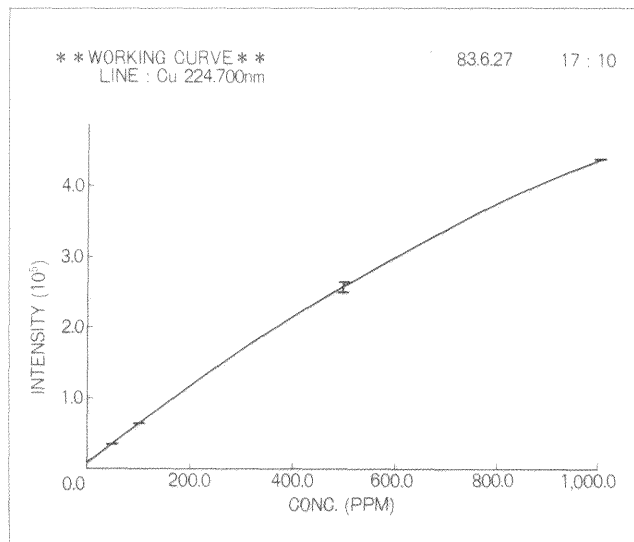


図1 塩酸規定度不統一溶液における検量線
working curve of Cu 224.700 nm line (without adjusting acid concentration)

* 日立製作所那珂工場 応用技術センター
** 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 開発部
† 日立計測エンジニアリング(株)

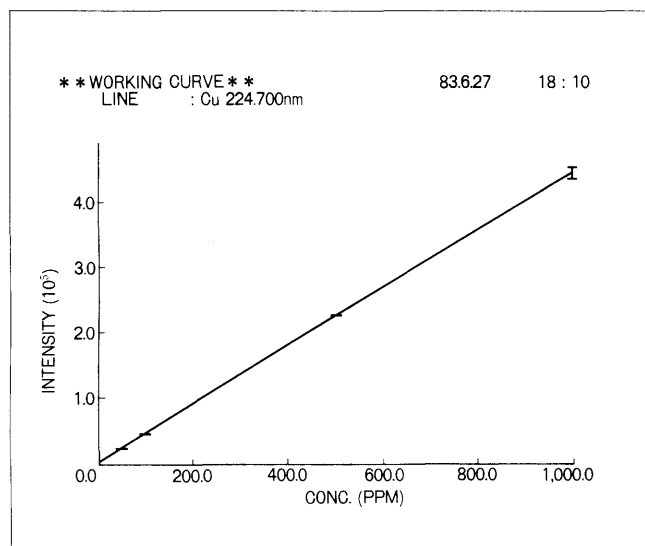


図2 塩酸規定度統一溶液における検量線
working wrve of Cu 224.700 nm line (with adjusting acid concentration)

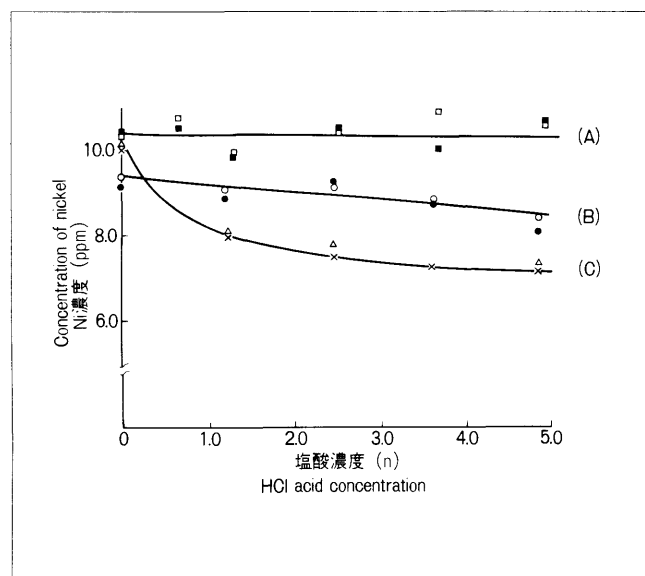


図3 Niに対する塩酸の干渉
Interference by hydrochloric acid in nickel

干の元素濃度の低下がみられるがEGによる改善度の大きさからみて、酸の影響は主として粘性を通じて働いているといえる。

以上みて来た様に、溶液の粘性を合わせることの重要性がはっきりした。従って、定量に際してのブランク、標準、試料溶液の酸性、アルカリ性は勿論、主成分が何であるかも含めた広い意味での液性をしっかりと合わせないと思いがけない誤差の原因となる。

試料ブランク液が充分に得られる場合はこれをベースとして各濃度の標準液を調合し、ブランク、標準液、試料溶液三者の液性を一致させることができる。こうするのが理想的であるが、ブランク液が少ない為、上記の様な液性合わせが出来ない場合には、内標準法や標準添加法が効果的

表1. Pの分析線
LINE SELECTION
ELEMENT: P
ANALYTICAL LINE

	WAVELENGTH (nm)	SENSE (au)	INTERFERENCE	
1	214.91	5400	Cu 214.90	
2	213.62	5400	Cu 213.60	7000
			Zn 213.86	423
3	253.57	2400	Hg 253.65	143
			Os 253.80	777
4	213.55	1200	Cu 213.60	1296
			Zn 213.86	251
5	203.35	880		

表2. P定量値に与えるCu濃度の影響 (ppm単位)

Cu 濃 度	P 定 量 濃 度		
100	5.46 ^{a)}	5.19 ^{b)}	6.42 ^{c)}
200	9.50	9.04	6.94
400	20.0	17.1	6.57

a) 214.91nm b) 213.62nm c) 253.57nm

である。イットリウムを内標準としてニッケルに対する塩酸の干渉を測定すると、図3(A)の様に干渉はほぼ打ち消される⁶⁾。

2.2 分光干渉

(1) リン⁷⁾

発光分析法では共存元素の近接線は測定元素の分析線のバックグラウンド（以下、BKGと略す。）レベルを高めるので、これによる妨害は必然的なものである。306形では複数の分析線を自由に取捨選択できるので、近接線の影響の少ない分析線を容易に選ぶことが出来る。

表1にリンの分析線とそれらに干渉する他元素の輝線を示す。214.91nmと213.62nmは、銅の輝線と重なってしまい定量できないが、253.57nmは銅の輝線とは重ならないので使えそうである。これを確かめるには銅濃度がリンの定量値にどう影響するか調べればよい。

表2に結果を示す。これより、三本目の線は銅濃度が数百ppm存在しても同じ定量値を与えることがわかる。

(2) 希土類⁴⁾

共存元素によって影響を受けない分析線がない場合には影響の度合をあらかじめ調べ、その補正を行なうことになる。

表3は各元素2 ppmを含む混合溶液に主成分元素100ppmを添加した時に、測定元素がみかけ上、何ppmの濃度増減をするかを示したものである。増減が検出限界付近またはそれ以下の場合は主成分元素による干渉は無視できるが、これ以外の場合は表3の様な補正を定量値に施す必要がある。主成分元素の濃度が増加するにつれて、銅中リンの定量の例（表2参照）でみた様に影響も大きくなるので、それに見合った補正をしなければならない。従って、主成分元素濃度を変えた数点での補正表を作っておく必要がある。

表3 主成分元素100ppmによる分光学的干渉 (ppm)

Spectroscopic Mterference by major element (100ppm) m

元 素	波 長 (nm)	主 成 分 元 素								検 出 限 界
		Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Y	
Ce	413.77	*	0.29	-0.01	-0.01	0.76	0.02	0.22	0.44	0.008
	418.66	*	0.11	-0.07	-0.08	0.99	0.07	0.26	-0.01	<0.003
	395.25	*	0.11	0.20	-0.03	10.2	0.05	1.33	0.35	0.05
Eu	381.97	-0.09	*	-0.02	-0.05	0.25	-0.11	0.08	-0.08	0.002
	420.51	0.01	*	0.01	-0.07	0.13	-0.03	0.03	-0.02	0.004
	412.97	-0.07	*	-0.04	-0.10	0.10	-0.03	0.02	-0.03	0.004
La	408.67	0.15	0.21	*	-0.09	-0.14	0.66	0.54	0.85	0.03
	412.32	3.38	0.06	*	-0.42	0.14	0.08	-0.13	0.17	0.02
	333.75	0.01	0.21	*	-0.08	0.32	0.29	0.31	0.00	0.01
Lu	261.54	-0.02	-0.07	-0.02	*	-0.04	-0.11	-0.01	-0.06	0.001
	307.76	0.13	0.07	0.00	*	0.08	-0.04	0.08	-0.03	0.002
Nd	430.36	0.82	-0.05	0.28	0.33	*	0.28	0.83	0.60	0.2
	415.61	1.23	2.24	0.88	1.27	*	1.20	7.16	0.99	0.2
	410.95	0.67	-0.94	0.07	-0.78	*	0.30	9.96	3.57	0.06
Sc	361.38	-0.03	-0.10	-0.06	-0.10	-0.05	*	-0.03	-0.05	0.001
	363.08	-0.03	-0.06	-0.04	-0.04	-0.01	*	0.28	-0.05	0.002
Sm	442.43	-1.80	-0.22	-0.09	-0.30	1.31	0.30	*	-1.57	<0.009
	360.95	3.78	0.40	0.03	0.23	0.84	1.57	*	0.75	0.1
	428.08	0.48	2.06	0.18	0.73	1.60	0.34	*	-0.04	0.02
Y	371.03	-0.01	-0.03	-0.05	-0.05	-0.01	-0.04	-0.02	*	0.002
	360.07	0.14	0.01	0.04	0.00	0.27	0.03	0.08	*	0.0004
	377.43	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.02	0.44	*	0.005

表4 Naによる干渉

Intereferel by Na

元 素	濃 度 (nm)	Na 濃 度	
		100ppm	400ppm
Ce	413.77	-0.18	-0.22
	418.66	-0.23	-0.33
	395.25	-0.19	-0.26
Eu	381.97	0.01	-0.02
	420.51	-0.06	-0.03
	412.97	0.00	0.06
La	408.67	0.11	0.54
	412.32	0.12	0.37
	333.75	-0.05	0.34
Lu	261.54	-0.03	0.10
	307.76	-0.19	-0.17
Sc	361.38	0.04	0.25
	363.08	0.07	0.38
Y	371.03	0.02	0.01
	360.07	-0.07	0.00
	377.43	0.01	0.00

(3) ナトリウムによる干渉

鉱物試料などの場合は酸処理のみでは溶液化出来ず、アルカリ溶融しなければならない場合が多い。この為、ナトリウムが高濃度で存在する試料溶液が多い。ナトリウムが測定元素に及ぼす分光干渉はカルシウムやマグネシウムに比べて小さい⁸⁾が、ナトリウム塩濃度が大きいとネプライ

ザーの先端に塩化ナトリウムの結晶が析出し易く、これがネプライザーの目づまりを生じさせるので注意が必要である。ナトリウムによる干渉は普通の元素では文献⁸⁾があるので省略し、希土類元素各2ppmに対するナトリウム100ppmおよび400ppmの干渉の実測値を表4に挙げた。

3. 実試料の測定

3.1 雨 水¹⁰⁾

雨水は海、湖、河川水の蒸発、植物からの水分蒸散等による水蒸気が大気中の浮遊粉ちんを取り込んで凝縮したものと考えられる。ところで、浮遊粉ちんは大気1m³あたり元素濃度にして10~0.001Mgオーダー含まれている¹¹⁾から、雨水中の微量元素は最大でも(大気と雨水が等容積だけ置き換えられたとしても)この程度のオーダーと考えられる。雨水1lに換算すると10⁻⁴~10⁻⁶Mgのオーダーであるから、このままでは大部分の元素はICPの検出限界⁹⁾以下の濃度である。従って、測定の為には抽出、蒸発等による濃縮操作が必要になる。ここでは蒸発による濃縮で測定を試みた。

雨水500mlをビーカーに採取し、東洋口紙 No.5C にて口過し、砂粒などの粗大粒子は取り除く。テフロン製蒸発皿に入れ、時計皿でおおい、ホットプレート上で加熱濃縮して10mlとし、これを測定試料とする。標準液はIN塩酸酸性の1,000ppm溶液を希釈混合して作成し、水ブランクを用いた三点校正で検量線を作成した。濃縮の途中での汚染の度合いをみる為に、同じ条件で、蒸留水500mlを濃縮して10mlにし、これも測定した。結果を表5に示した。亜鉛、ストロンチウム、マグネシウムの分析値が文献値に比らべて少し高いが、濃縮した蒸留水では亜鉛を除いてはいずれの元

表5 雨水中の微量元素記録(ppb)

元 素	測定温度	実 測 値	文 献 値	濃縮蒸留水
As	193.696	5.80	—	—
Ba	455.403	1.90	2	—
Ca	396.85	22.6	20	—
Cu	324.754	0.05	10	—
Fe	238.204	4.26	3	—
Mg	279.55	15.6	4	—
P	214.91	0.44	—	—
Sr	407.77	1.20	0.5	—
V	309.31	0.60	6	—
Zu	213.86	8.17	3	2.00

*文献8) 文献8)では、Fe:259.9;Sr:421.5;V:292.4;Zn:206.2 nmの各波長を用いている。

素も検出できなかったので、濃縮途中の汚染は亜鉛のみと考えられる。それも2ppbなので、少なくとも6ppbの亜鉛はこの雨水には存在し、ストロンチウムとマグネシウムに関しては表6の実測値通りといえる。

3.2 生物-ツメとアブ¹²⁾

溶液にすることが出来るものはすべて306形の測定対象になる。生物体を手軽に溶液化する方法として混酸による湿式法⁸⁾を用いる。生物体の各部分への微量元素分布をみる場合と、1個体の生物体全体に含まれる微量元素の総量をみる場合がある。前者の場合の例として人間の手足のツメを、後者の場合の例として、アブ(昆虫)1個体を試料とした。

標準溶液を作成する時には出来るだけ試料の元素組成に近いことが望ましいので、毛髪分析値¹³⁾を参考にして表6の様な組成の標準液にした。表6の濃度は1gの試料を最終的に10mlに溶液化した時の溶液の濃度をカバーする様にした。表6の標準液とこれを5倍に希釈したものとで2点校正の検量線を作成した。

ツメ約1g、アブ1個体(約0.2g)を希硝酸、蒸留水にて数回洗浄後、自然乾燥させ秤量した。テフロン製蒸発皿に移し、硫酸を添加して試料全体を湿潤させたのち硝酸を加え、時計皿でおおい、ホットプレート上で加熱、溶解、濃縮した。硫酸と硝酸の割合は1:5、試料1gに対して硝酸10mlの割合ににした。乾固寸前に加熱を止め、放冷後、硝酸を数mlを加え再度加熱濃縮して乾固寸前に加熱を止め、放冷後蒸留水にて20mlにメスアップした。ブランク、標準液も同様に酸を添加、加熱、濃縮、メスアップを施して硫酸濃度(乾固寸前まで加熱するから硝酸は殆んど揮散する。)を試料溶液のそれと合わせた。

分析値を表7に示す。生物体では個体差が予想されるので、本測定値が平均的な値であるとはいえないが、306形が農学、医学などの生物関連分野の分析にも応用できることを示すものと考えられる。

まず、ツメでは定性的な元素組成が毛髪と似ている。毛髪、ツメとも主成分がケラチンであり、そのアミノ酸組成がよく似ているため、とりこまれる金属元素の組成も似ているのかもしれない。

アブについては1個体の元素組成なので他の動物体と同様にリンが多量に存在することが予想されるが、事実、測

表6 ツメとアブの元素組成測定のための標準液

元 素	濃 度	元 素	濃 度	元 素	濃 度
Pb	5.0	P	20.0	Zn	50.0
Hg	5.0	Na	—	Cr	20.0
Cd	2.0	K	—	Se	5.0
Al	5.0	Fe	5.0	Li	—
As	10.0	Cu	5.0	Ni	5.0
Ca	50.0	Ma	5.0	Co	2.0
Ag	10.0	Mu	2.0	Y	2.0

表7 元素組成(ppm単位)

元 素	測 定 結 果			文 献 値*		
	波長(nm)	ツメ	アブ	毛 髪	人 間	魚 類
Al	309.27	—	—	4.4—5.5	0.5	2.5
As	193.70	—	—	0.1—0.17	—	1.8
Ca	317.93	1217	1084	360—850	13800	52000—70000
Cd	228.80	—	3.15	0.47	—	0.75
Co	238.89	0.98	—	0.04	0.04	0.002—0.013
Cr	283.56	1.46	—	1.3—1.7	—	0.035—0.68
Cu	324.75	12.7	6.46	15—17	4	0.83—25
Fe	259.94	53.4	37.9	26—32	50	37—400
Hg	253.65	—	—	1.7—1.9	—	0.025—360
Mg	279.81	190	562	53—135	400	3250—9250
Mn	257.61	1.22	17.2	0.14—0.45	1	0.2
Mo	379.83	12.6	—	—	0.2	0.13—0.25
Ni	221.65	4.0	22.9	2.8—3.2	0.03	2.4—51
P	214.91	607	3184	—	6300	5700—9500
Pd	220.35	10.3	—	4.1	0.5	13
Se	196.03	—	—	0.58—0.76	—	—
Y	371.03	—	—	—	—	—
Zn	202.55	127	93.4	150—190	25	7.1—17

*文献13)

定元素の中では最大に存在していることがわかる。人間や魚類と比較してアブではリンがカルシウムよりも多いのは無脊椎動物であり、骨格がない事に関連しているものと思われる。

前項の濃縮雨水およびこの項のツメ、アブの様に、せいぜい20ml(検出限界を考慮して)の溶液しか測定試料溶液がない時に、少なくとも18元素、3回のスキャンをかけられるのは306形の超高速スリユースキャンの威力である。

3.3 潤滑油¹⁴⁾

油状資料中の微量元素の測定は、石油化学関連分野でしばしば引き合いに出される。これらの試料は通常、粘性が大きい為にそのままではネプライザーに吸入できないので、MIBK、キシレンなどの有機溶媒で希釈して測定する。

油状試料では水溶液の場合と異なり、標準液の作製が非常に面倒である。幸いなことに、オイル分析用標準試料が数社から発売されているので、これをMIBKで適当に希釈して用いることにした。標準試料と測定試料の油組成が異

表8 オイル試料の分析値 (ppm)

元 素	分析線(nm)	分 析 値 ^{a)}	予想値	C.V.(%)	検出限界 ^{b)}
Ag	328.07	0.91 (0.94)	I	0.3	0.05
Al	308.22	0.95 (1.00)	I	3.8	0.01
Ba	455.40	0.78 (0.84)	I	2.9	0.008
Cd	214.44	0.86 (0.94)	I	2.1	0.03
Cr	283.56	0.89 (0.88)	I	1.8	0.02
Cu	324.75	0.95 (1.05)	I	2.6	0.02
Fe	259.94	0.78 (0.83)	I	2.1	0.03
Mg	279.55	0.89 (0.89)	I	2.2	0.0003
Mo	202.03	1.14 (1.09)	I	13.0	0.1
Mn	257.61	0.86 (0.89)	I	1.7	0.001
Ni	221.65	0.92 (0.88)	I	13.0	0.06
Pb	283.31	0.60 (0.88)	I	6.2	0.1
Si	288.16	0.98 (1.10)	I	1.5	0.01
Sn	284.00	0.79 (0.89)	I	4.6	0.05
Ti	334.94	0.84 (0.88)	I	0.7	0.006
V	309.31	0.89 (0.41)	I	2.2	0.03
Zn	213.86	0.88 (0.94)	I	0.7	0.0004

a) ()内は旧標準試料を容積で秤量した場合の分析値

b) MIBK溶液中での検出限界

表9 分析条件

** MEASUREMENT CONDITIONS ** 83/08/30 19:30

BKG CORRECTION	: ORDINARY
SAMPLE BLANK	: No
ANALYTICAL MODE	: QUANT
DELAY TIME	: 0 s
SLIT MONOCHRO. 1 *	: EN. 30 EX. 30
MONOCHRO. 2 *	: EN. 30 EX. 30 (um)
PMT. VOLTAGE	: 500, 500 V
OBSERV. HEIGHT *	: 10, 10 mm
SCAN MODE	: CONTINUOUS
SLOW SCAN SPEED	: 0.05 nm/s
SLOW SCAN RANGE	: 0.1 nm
TOLERANCE	: 0.02 nm
INTEGRATION TIME	: 5 s
SMOOTHING	: S3
K FACTOR	: 1
ACCEPTABLE RANGE	: 0 %
RF POWER *	: 1.5 KW
PLASMA GAS *	: 18 l/min
NEBULIZER GAS *	: 0.5 l/min, .1 kPa
AUXILIARY GAS *	: 1.9 l/min * : MANUAL

なると、粘度を測定する以外には完全には粘性合わせが出来ないので手数がかかる。

測定に際しては、高出波出力を水溶液の場合よりも大にし、それにとまってアルゴンガスの流量を増やさないと試料が安定に燃焼しない。

ここでは潤滑油中の摩耗金属の定量をする準備として、オイル分析用標準試料を用いて幾つかの検討を行なった。

標準試料(米国 Technical Support CenterのD20-30 オイル標準試料)5gを秤量し、MIBKで希釈して50mlとした。これによりMIBK溶液中での各元素濃度が3ppmになる。この溶液を標準液とし、これをMIBKで3倍希釈したものを試料溶液として定量し、予想値との一致がみられるかどうかを検討した。試料溶液の測定結果を表8に、また測定条件を表9に示す。分析線の選択はMIBKと標準液のスペクトルプロファイルを比較して決めた。

表8の分析値は、検出限界と考え合わせるとほぼ満足すべきものである。予想値との差は主として、粘性が標準液と試料溶液で完全には合わされていないことと、母標準試料の密度が不明であり、容積換算しなかったためと考えられる。試みにピペットで母標準試料1mlを採取(粘性が大きいと正確になりえない)し、これをMIBKで10mlにメスアップしたものを更に3倍希釈して試料溶液とし、先の検量線で定量すると表8の()内の分析値に示した通り全体として予想値に近づくので、オイル試料を重量で秤量して希釈する場合、厳密には容積換算が必要である。

4. おわりに

306形による分析の実際を紹介し、諸分野にわたる応用が、迅速かつ信頼性をもって可能であることを限られた紙面で述べた。波長が固定されているマルチ方式では不可能なBK補正機能をスリウスキン方式によって実現して希薄溶液でも信頼出来る定量値が得られる。本システムは測定の高速度性(サンプル消費量が少ない)がマルチに匹敵することと相まって、試料量の限られている生体関連分野あるいは迅速性が要求される検査部門などでのより一層の応用が期待される。

本報ではプラズマトーチの観測位置・スリット高さ・アルゴンガス流量と感度の関係等デアルモノクロメータ等ハード部分に結びつくデータの記述は特にしなかった。それらについては別途、発行されているテクニカルデータを参照していただきたい。

最後に本報告をまとめるにあたって、終始御協力いただいた日立計測エンジニアリングの興野妙子、ならびに那珂工場光学装置設計部の上武成吾、岩田浩二、計測器事業部の山本秀雄の各氏に厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 小泉, 大石: 日立SIニュース, 26巻, No.2, 27(1983)
- 2) 日立テクニカルデータ, ICP, シート No.4
- 3) 同 上 シート No.7
- 4) 同 上 シート No.5
- 5) 日本化学会編, “化学便覧”, 基礎編II, 丸善(1966)
- 6) 日立テクニカルデータ, ICP, シート No.10
- 7) 同 上 シート No.3
- 8) 不破, 原口: “ICP発光分析”, 南江堂(1980), p.276
- 9) 日立テクニカルデータ, ICP, シート No.2
- 10) 同 上 シート No.8
- 11) 半谷, 大竹: “日本環境図譜”, 共立出版(1978), p.37
- 12) 日立テクニカルデータ, ICP, シート No.9
- 13) 不破: “生体と金属”, 講談社(1980)
- 14) 日立テクニカルデータ, ICP, シート No.11

原子吸光分析のための通則〔JIS K0121〕の紹介

An Introduction to The Analytical Standard for
Atomic Absorption Spectrophotometry (JIS K 0121)

内野 興一*

(昭和58年9月30日受理)

原子吸光法は金属元素の分析を必要とするあらゆる分野で実用に供され、JIS K0101（工業用水試験方法）、JIS K0102（工場排水試験方法）など、数多くの日本工業規格に具体的な分析対象に関する測定法が規定されている。これら個別の規格を統括するおおむねの規格として、JIS K0121（原子吸光分析のための通則）があることは周知の通りである。この規格が制定されたのは昭和45年10月1日であり、当時は原子吸光分析法の実用化が始まったばかりであった。したがって、試料原子化部はバーナのみであったが、その後、グラファイトアトマイザが登場し、バックグラウンド吸収の補正機能も備えるようになった。このような状況に適合させるための見直しが計画され、昭和57年11月1日に改正された。

改正前と改正後の記載内容は表1に示す通りであり、主な変更点は次の7項目である。

- (1) 装置構成要素に補正用光学系、追加
- (2) 試料原子化部にフレームレス方式、追加
- (3) 水・試薬・ガス類の純度、保存方法等、明確化
- (4) 装置設置条件の規定
- (5) 安全に関する注意事項、追加
- (6) 記述スタイルを規格的に変更
- (7) 解説編の追加

これらの内容を以下に説明する。

1. 補正用光学系

改正前、改正後における装置構成を表2に示す。改正によって補正用光学系が追加され、解説編でその理由として“最近バックグラウンド補正機能を持つ装置が普及している”ことを挙げている。本文では図1に示すように“バックグラウンド補正用光学系は次の3種類とする”として連続スペクトル方式、偏光ゼーマン方式および非共鳴近接線方式を指定している。

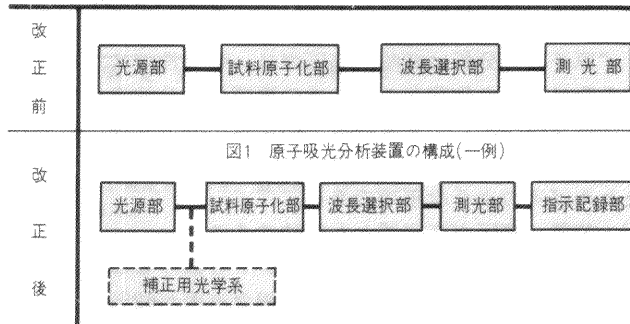
2. 試料原子化部

試料原子化部はフレーム原子化方式とフレームレス原子化方式に大別され、前者として予混合バーナ（噴霧室内で霧化された試料溶液の一部がフレーム中に送り込まれる）と全噴霧バーナ（霧化された試料溶液の全量がフレーム中に送り込まれる）、後者として電気加熱方式（発熱体は黒鉛又は金属）と冷蒸気方式（還元気化による水銀測定用）が記載されている。また、付属装置として自動試料導入装置、水素化物発生装置および加熱吸収セルを挙げている。

表1 記載項目の比較

改正前 (原子吸光分析方法通則 K0121-1970)	改正後 (原子吸光分析のための通則 K0121-1982)
1. 適用範囲	1. 適用範囲
2. 用語	2. 共通事項
3. 概要	3. 概要
4. 装置	4. 装置
4.1 装置の概要	4.1 装置の構成
4.2 光源部	4.2 光源部
4.2.1 光源ランプ	4.3 試料原子化部
4.2.2 ランプ点灯装置	4.3.1 フレーム原子化方式
4.3 試料原子化部	4.3.2 フレームレス原子化方式
4.3.1 試料原子化装置	4.4 波長選択部
4.3.2 光学系	4.5 測光部
4.4 分光器	4.6 指示記録部
4.5 測光部	4.7 バックグラウンド補正用光学系
5. 試料およびその他の材料	4.8 付属装置
5.1 標準試料	5. 水、試薬、ガス類
5.2 分析試料	5.1 水
5.3 純水と有機溶媒	5.2 試薬
5.4 可燃性ガスと支燃性ガス	5.3 ガス
6. 分析操作	6. 操作方法
6.1 試料の調製	6.1 装置の設置条件
6.2 測定条件の決定	6.2 試料の調製
6.3 測定手順	6.3 装置操作条件の設定
6.4 検量線の作成と定量法	6.4 測定
6.5 試料濃度の算出	7. 定量
6.6 干渉	7.1 定量法
6.7 溶媒	7.2 定量値の表わし方
6.8 注意事項	8. 測定結果の整理
7. 分析結果の整理ならびに検討	9. 安全
7.1 分析結果の整理	10. 個別規格で記載すべき事項
7.2 分析誤差の原因	解説
7.3 分析値の信頼性	

表2 装置構成

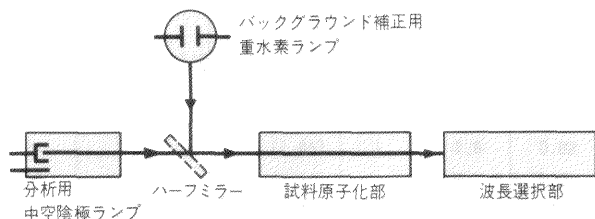


* 日立製作所那珂工場 応用技術センター

4.7 バックグラウンド補正用光学系バックグラウンド補正用光学系は、次の3種類とする。

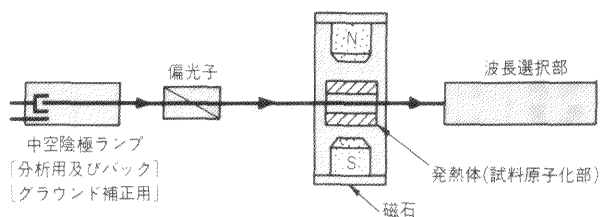
(1) 連続スペクトル光源方式連続スペクトル光源方式の光学系を図6に示す。

図6 連続スペクトル光源方式の光学系(一例)



(2) 偏光ゼーマン方式偏光ゼーマン方式の光学系を図7に示す。

図7 偏光ゼーマン方式の光学系(一例)



(3) 非共鳴近接線方式非共鳴近接線方式の光学系を図8に示す。

図8 非共鳴近接線方式の光学系(一例)

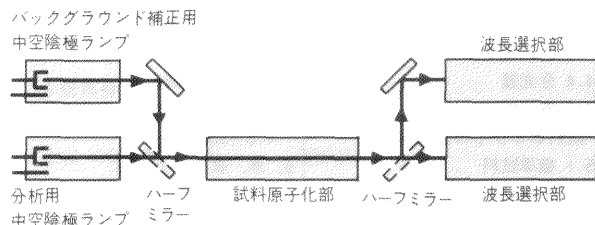


図1 バックグラウンド補正光学系

3. 水・試薬・ガス類

水の純度はISO/TC47/SC 3のDIS3696 (Water for Laboratories Use-Specification) で原子吸光用の純水として推奨している“grade 3”を参考にして規定されている。

試薬に関してはその純度および使用する容器の清浄さ、希薄溶液での経時的濃度変化に関する注意点などが述べられている。

4. 装置設置条件

直射日光、ほこり、腐蝕性ガス、振動、換気、高周波など設置環境について規定している。たとえば室温は5～35℃、相対湿度は85%以下となっている。

5. 安全

“原子吸光分析は常時、高压ガス、爆発性ガス、有害ガスを取り扱う作業なので、次の事項に十分注意しなければならない”として装置設置上の注意、安全管理、高压ガスの取り扱い、装置の取り扱いに関して詳細に述べている。たとえば次のような事項である。

- (1) 装置、高压ガス容器とも接地すること。
- (2) 試料原子化部の上部に排気ダクトを設けること。
- (3) アセチレン用配管には銅又は銅含有率が62%以上の合金を使用しないこと。

(4) 緊急時対策としてアセチレン使用中はアセチレン容器の開閉用ハンドルをつけたままにしておくこと。また、弁は1.5回転以上開かないこと。

(5) アセチレンは1 kgf/cm² (ゲージ圧) 以上の圧力で使用しないこと。

(6) 燃料ガスにアセチレンを使用する場合には、銅、銀、水銀などとの接触により爆発性の金属アセチリドを生成するので、これらの元素を多量に含む溶液の吸引を避けること。

6. 記述スタイル

改正前および改正後の記述スタイルの一例を表3に示す。“がある”、“望しい”、“用いられる”といった解説風の記述が“とする”、“ねばならない”というように規格的に改められている。また、“きわめて純水な”というアナログ的な表現は“電気伝導度、呈色保持時間”等を用いてデジタル的な表現に変わっている。

表3 表現方法の相違

項目	改正前	改正後
バーナ	バーナには全噴霧バーナと予混合バーナ がある 。	バーナは予混合バーナ及び全噴霧バーナ とする 。
ランプ点灯装置	光源ランプの点灯装置としては下記の条件を満たすことが 望ましい 。 (1) 定電流または定電圧回路であること。(その他2項目)	光源部に用いるランプ点灯電源は光源ランプを点灯させ、その輝度を安定させる機能を持つ ものとする 。
分光器	分光器としては、光源ランプから放射される輝線スペクトルのうち分析線だけを、他の近接線やバックグラウンドから分離してとり出すのにじゅうぶんな分解能を有する ことが必要である 。	波長選択部は光源から放射されたスペクトルの中から必要な分析線を選び出すための分光器を備え、近接線を除外できる十分な分解能を備えて いなければならない 。
指示計	指示計器は……、主として直読式メータ、補償式ポテンシオメータ、記録計、デジタル表示器 などが用いられる 。	指示計は……、アナログ式メータまたはデジタル式 のものとし 、吸収信号の急速な変化に十分追従できるものでなければならない。
水	……、 きわめて 純水な水が必要である。	……、電気伝導度が1μS/cm (25℃)以下、全蒸発残留物(110℃)が1mg/kg以下で、過マンガン酸カリウムによる呈色保持時間が60分以上のものとする。

7. 解説編

今回改正された事項について改正の理由や内容が解説されている。また、旧規格には解説編がなかったため本文として記載されていた次の項目がここに移された。

(1) 装置全体から見た光学系

シングルビーム方式とダブルビーム方式
バーナ光学系におけるシングルパスとダブルパス

(2) 測定条件設定に関する補足事項

低感度分析線による高濃度測定
分析線を分離できる範囲でできるだけ広いスリット

(3) 干渉

分光学的干渉、物理的干渉および化学的干渉の原因と除去・抑制方法など

(4) 試料の調製方法

固体・液体・気体試料それぞれの扱い方、および注意事項など

(5) 測定値の信頼性と測定誤差の原因

精度および正確さの検討は、JIS Z8402（分析・試験の許容差通則）による。

誤差要因として試薬・器具の汚れ、共存物質による干渉、検量線作成誤りなど、13項目を挙げている。

新規の主な項目は次の通りである。

(1) 規格の名称の変更理由

改正前：原子吸光分析方法通則

改正後：原子吸光分析のための通則

(2) バックグラウンド補正の原理

3つの補正方法についてその原理が説明されている。偏光ゼーマン法に関する説明を図2に示す。

(3) 安全

(i) 参考にした安全規則の紹介

(ii) アセチレンの使用圧を1 kgf/cm²（ゲージ圧）以下とした理由

(iii) その他、本文記載内容の補足

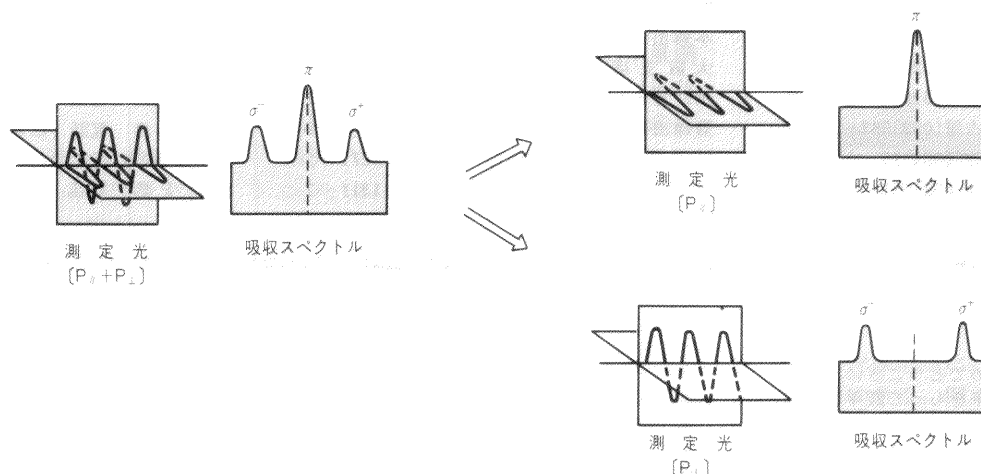
補正用の光学系 バックグラウンドの吸収とは、試料中の共存物が原子化部で原子状態にまで分解されなかった時に生ずる分子吸収や光散乱による分析線の減光のことで、分析値の正確さを損なう大きな要因の一つである。その補正方法に、次の3種類が実用化されている。

4.7(1) 連続スペクトル光源法

4.7(2) **偏光ゼーマン法** 原子蒸気に磁場が印加されると、その吸収スペクトルが分裂するとともに偏光特性を生ずる。すなわち、解説図5において、中央の原子吸収線（ π ）は磁場と平行に偏光した光だけを吸収するが、両側の原子吸収線（ σ^+ 、 σ^- ）は垂直に偏光した光（ $P_{\perp}$ ）だけを吸収する。しかし、バックグラウンド吸収は分裂もせず、偏光特性も生じない。

一方、光源からの光束は、偏光子によって偏光成分（ $P_{\parallel}$ ）及び偏光成分（ $P_{\perp}$ ）に分けられるが、両方とも原子吸収線（ π ）と同波長であり、原子吸収線（ σ^+ 、 σ^- ）はどちらとも一致しない。

解説図5 偏光ゼーマン法の説明図

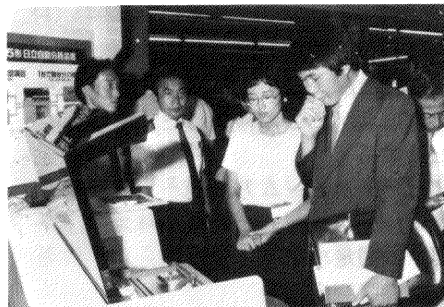


したがって、偏光成分（ $P_{\parallel}$ ）によって原子吸収とバックグラウンド吸収が測定されるが、偏光成分（ $P_{\perp}$ ）によってバックグラウンド吸収だけが測定される。両者の差が求める原子吸収である。

4.7(3) 非共鳴近接線法

Topics

第15回日本臨床検査 自動化学会大会



9月9日、10日の2日間にわたり、日本教育会館、科学技術館において上記学会が開催された。今大会は一般演題発表170件、シンポジウム(免疫血清学的検査の自動化)、招待講演(新しく開発された機器の標準的評価法)、大会長講演(自動化機器うたかたの記)、ナイトセミナー、ワークショップ、展示から構成された。

シンポジウムにとりあげられた免疫血清学的検査の自動化は、臨床検査の



分野で近年最も注目されているテーマの一つである。腫瘍マーカーである α -フェトプロテインや癌胎児性抗原などの体液中の超微量成分の定量、あるいはリンパ球の検査などの細胞レベルの測定をどのように自動化するかという点に、興味が集中している。

これをうけてネフェロメトリー、ラテックス凝集法、標識(蛍光、酵素など)法等の種々の測定方法のメリット、デメリットについて討論がなされた。種々の測定方法が混沌としている中で、将来主流となる測定方法は何であるのか、我々メーカーはどのような機器を開発しなくてはならないかが示唆されたシンポジウムであった。

日立製作所からは、免疫血清検査の自動化をテーマにして、免疫血清検査の多項目同時測定、ラテックス凝集法

の応用、プロゾーン現象のチェックなどに関して発表をし好評を得た。展示会では、臨床用自動分析装置、緊急検査装置、血液像自動分類装置などを展示した。

本学会は、セミナーや展示を通じて臨床検査分野の自動機器のメーカー・ユーザー間交流の実をあげ、よりよい機器、試薬、システムを開発することを目的としている。「産学協同による利益が、メーカーにもユーザーにも、そして最も大切なことは最終的利益を受けるべき立場にある病者に還元されるよう、積極的に産学協同の成果を研究してゆくべきである」という高原喜八郎大会長の言葉が印象的であった。この期待に応えるよう、日立製作所もより優れた装置の開発に努力しなくてはならない。(牧口恭子記)

日製産業株式會社

本社別館 電話 東京(03) 504-7211
新潟出張所 電話 新潟(0252)41-3011<代>
京都出張所 電話 京都(075)241-1591
名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841
岡山出張所 電話 倉敷(0864)25-1316
九州支店 電話 福岡(092)721-3501
富山支店 電話 富山(0764)24-3386<代>

本郷出張所 電話 東京(03) 815-2051
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
水戸営業所 電話 水戸(0292)27-2101
豊田出張所 電話 豊田(0565)28-5179
仙台支店 電話 仙台(0222)64-2211<代>
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311~7

横浜出張所 電話 横浜(045)671-5421
四国出張所 電話 高松(0878)62-3391<代>
筑波営業所 電話 土浦(0298)23-7391
広島支店 電話 広島(082)221-4514<代>
秋田出張所 電話 秋田(0188)64-2244
札幌支店 電話 札幌(011)221-7241<代>

<編集後記>

- 新年あけましておめでとうございます。本ニュースは、本年をもって27年目を迎えることができました。今後共、内容の充実に一層の努力を致す所存ですので、何卒宜敷くお願い致します。
- 原子吸光・発光分光法小特集では、Z-6000/7000形日立偏光ゼーマン原子吸光度計の概要、306形日立ICP発光分析システムによる応用例、並びに、原子吸光分析のためのJIS通則について解説いたしました。

★ ★ ★

* 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 応用技術センター
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
科学機器営業本部 企画開発部
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
WINTER 1983 Vol.26 No.4

発行 昭和59年1月1日(年4回発行)
発行人 鶴沼伸充
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