

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 SPRING 1984
VOL.27 NO.1

U.D.C. 543.3:[543.432:681.785.423.4]:[556.3/.5+551.463]

目次

水質分析特集

 吸光光度法による環境水の分析
.....喜納兼勇... 1

 水～水溶液の発光分析(ICPを念頭
に置いて).....広川吉之助... 5

 原子炉水の分析——特にpptレベル
のコバルトの定量——
.....本島健次... 8

 フローインジェクション分析法と
環境水の分析.....大島文男...12

 フローインジェクション分析法...
黒石忠文 打木英夫 合田淳子...16

解 説

 H-600A形日立透過形電子顕微鏡...
.....木村 力
寺門貞夫 小林弘之 橋本信義...22

 M-80B形日立二重収束GC質量分析計
.....
中川勝博 皆川則子 加山文規
矢野正義 小室文男 高橋貞夫...26

 270-50形日立赤外分光光度計.....
.....松井 繁 桑名 勉...29

トピックス

S-530形日立走査電子顕微鏡.....15

 日本電子顕微鏡学会 秋のシンポ
ジウム開かる.....25

 第19回応用スペクトロメトリー
東京討論会.....27

水質分析特集

吸光光度法による環境水の分析

 Analysis of Environmental Aqueous Solutions
with Absorption Spectrophotometry.

喜納 兼勇*

(昭和59年1月27日受理)

1. はじめに

我々の身の回りの環境水の分析において、それぞれの目的にふさわしい特異的な高感度比色試薬があれば、分光光度法により容易に問題を解決できるだろう。しかし現実にはそれほど簡単ではない。対象とする化学種が希薄な状態で存在し、機器による検出が困難な場合には、なんらかの濃縮操作が必要になってくるし、複雑なマトリックスの中から目的元素を分離し、妨害の無い測定法としたい場合もある。環境分析においては多数の検体を迅速に処理することも要求される。

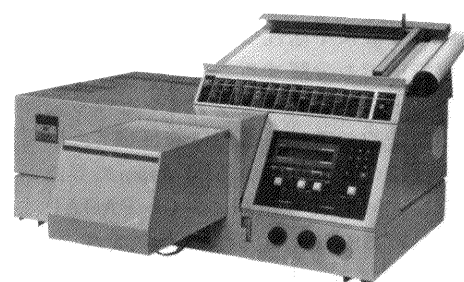
これら様々な問題を解決するには機器の性能向上はもとより、目的元素の化学的性質に対する詳細な理解が不可欠となってくる。機器の面から言えば二波長分光測光が広く適用されるようになり、感度・選択性が一段と向上してきている。連続自動分析法として、この数年来急速な発展をみているフローインジェクション(FIA)吸光光度法も、微小吸光度変化(0.001Abs.)を安定して測定できるようになった装置の発達と呼応している。

我が国の研究者を中心にして有機試薬について系統的研究がなされ、 10^5 台のモル吸光係数をもつ試薬も多数見出されるに至っている。吸光光度分析法の適用分野も大きく拡大しつつあると言えるだろう。イオン交換体を直接分析試薬ないし呈色媒体として利用し、その樹脂相の吸光度を測定するイオン交換体比色法は、通常の吸光光度法よりも数十倍高感度である。濃縮発色を一段階で行えるので環境水の分析手段として有用である。陸水や海水中の超微量金属イオンを少量の試薬と簡単な装置で確実につかまえる分離濃縮法としては、水酸化鉄や水酸化アルミニウムに目的元素を捕捉して、浮選分離を行う手法の発展が目ざましい。本稿では環境水の分析について、最近の研究を中心に解説したい。

我が国の研究者を中心にして有機試薬について系統的研究がなされ、 10^5 台のモル吸光係数をもつ試薬も多数見出されるに至っている。吸光光度分析法の適用分野も大きく拡大しつつあると言えるだろう。イオン交換体を直接分析試薬ないし呈色媒体として利用し、その樹脂相の吸光度を測定するイオン交換体比色法は、通常の吸光光度法よりも数十倍高感度である。濃縮発色を一段階で行えるので環境水の分析手段として有用である。陸水や海水中の超微量金属イオンを少量の試薬と簡単な装置で確実につかまえる分離濃縮法としては、水酸化鉄や水酸化アルミニウムに目的元素を捕捉して、浮選分離を行う手法の発展が目ざましい。本稿では環境水の分析について、最近の研究を中心に解説したい。

2. 高感度比色試薬の利用

モル吸光係数が 10^5 台に達する高感度比色試薬としては、柴田試薬と言われるピリ



557形日立2波長自記分光光度計

*同仁化学研究所 工博

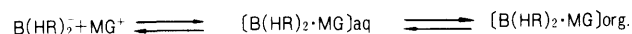
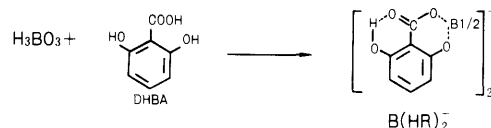
ジルアゾアミノ化合物やポルフィリン化合物, ある種のカチオン染料などが知られている。疎水性の無色の陰イオンを有色の陽イオンでイオン対抽出する溶媒抽出吸光度定量法は, 陽イオンにモル吸光係数の大きなカチオン染料を選ぶことができるために, 陰イオン定量の高感度な方法である。これまでに河川水中の界面活性剤の分析は, 主として陰イオン界面活性剤についてメチレンブルー (MB) を用いるイオン対抽出法によって行われている。ところがMB法は抽出性が悪く数回の抽出操作が必要で煩雑なことや, 試薬も不安定であることが指摘され, NDPP法¹⁾やCo(III)-5-Cl-PADAP法²⁾等の改良法が提案されている。斎藤らはNDPP法がMB法よりも高感度であり, モノクロロベンゼンを用いる1回の抽出操作で90%以上の抽出が達成され, 実用上すぐれている事を確かめている³⁾。即ち, 河川水の定量に際し含有されている界面活性剤の自然分解を防ぐために, 1 l当り10gのクロロホルムを添加し, よく振り混ぜたのち冷蔵庫に保存した。その検体50mlにNDPP試薬溶液2mlを加えモノクロロベンゼン5mlで抽出し, 有機相の575nmの吸光度を測定する。本法によって河川水中0.04~0.07ppmの陰イオン界面活性剤が定量可能であった。このような低濃度はMB法では検出限界に近い値である。

一般にピリジルアゾフェノール系試薬のコバルト錯体は配位子置換不活性で, 特にCo(III)-5-Cl-PADAPは2.5N塩酸中에서도分解することはない。田口らはこの錯体が疎水性の+1価の大きなカチオンとなり, イオン対抽出試薬としてすぐれていることに着目して, 陰イオン界面活性剤の定量法を考案している²⁾。0.4ppmの界面活性剤を定量するに際し, MB法, Co(III)-5-Cl-PADAP法の相対標準偏差はそれぞれ9.8%, 1.8%, 平均吸光度もそれぞれ0.084に対し0.518と本法の精度・確度は共に高いことを明らかにしている。イオン対抽出の対カチオンとして多用されているトリフェニルメタン系染料が強アルカリ側では不安定である。宮田らはコバルト錯体(Co(III)-5-Cl-PADAP)が強アルカリ側でも安定なことに着目して, pH11において長鎖アルキルカルボン酸を定量することに成功している⁴⁾。

非イオン界面活性剤も陰イオン界面活性剤と共に, 近年広く使用されてきている。その吸光度定量法も本質的にはイオン対抽出法である。非イオン界面活性剤のポリオキシエチレン(POE)鎖は, クラウン化合物などと同様にカリウムやバリウムイオンなどをその螺旋状構造の中に捕捉する。錯形成後は見掛け上, 長鎖アルキル基をもったカチオンとなるので, 適当な対アニオンを伴って溶媒抽出できる。Favrettoらはピクリン酸を対アニオンに選び1.2-クロロエタン中に抽出している^{5), 6)}。本水らはテトラプロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩を対アニオンとすることによって, 高感度化をはかっている⁷⁾。Triton X-100で作った検量線から求めたモル吸光係数は $6.7 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ でピクリン酸法($1.2 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)よりも5倍ほど高感度であった。見掛け上のモル吸光係数はPOE基の重合度が大きいもの程大きくなる。POE鎖長が長いもの程, よりカリウムイオンを取込むことを示唆している。Al及びFeの妨害はEDTA添加により避けている。但し, 本法ではアニオン界面活性剤が大きな妨害を示す。そのためO-ジクロロベ

ンゼン中に非イオン界面活性剤を抽出分離しておくが数ppm以上のアニオン界面活性剤を含むときには応用し難い。Polyakらの考案した間接的非イオン界面活性剤定量法では, アニオン交換樹脂処理によって妨害をおさえている⁸⁾。mg量の非イオン界面活性剤にBaBiI₄の酢酸酸性溶液を加えると, Ba(II)-ポリオキシエチレン-BiI₄錯体が沈殿する。これを遠心分離し, 酒石酸アンモニウム溶液に溶かし, Biをジエチルジチオカルバミン酸錯体としたクロロホルムで抽出し, 405nmの吸光度を測定する, アニオン界面活性剤は沈殿操作前にアニオン交換樹脂で除去できる。

小さなイオンを錯形成により疎水性の大きなイオンに代えて, イオン対抽出することもある。隣接する位置に水酸基をもつ有機化合物は, ホウ素と反応して錯陰イオンを形成する例が多数知られている。大島らは水溶液中でもホウ素と反応する2,6-ジヒドロキシ安息香酸(DHBA)がすぐれた試薬であることを示した⁹⁾。水溶液中pH1附近でホウ酸とDHBAを反応させ, 溶液を中性にもどし生成した錯陰イオンをマラカイトグリーン(MG)を用いてクロロベンゼン中に抽出する。クロロベンゼン相を1M硫酸で洗浄して試薬ブランクを除き, 有機相の吸光度を628nmで測定する。検量線は0~0.6μgの範囲で直線となり, モル吸光係数 $9.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。温泉水中のホウ素0.028~2.538ppm



海水中のホウ素4.3~4.2ppmを回収率良く定量している。

Weiらは高感度比色試薬である5-Br-PADAPの560nmに極大吸収をもつニッケル錯体が, シアン化物イオンの存在で退色することを利用して, 工業排水中の微量シアン化物イオンの定量法を考案している。これはNi(II)-5-Br-PADAP錯体からテトラシアノ錯体への転換によるもので, シアン化物イオンとニッケルのモル比が4まで直線関係がある。酢酸鉛を加えて蒸留したものについて本法を適用すれば, 検出限界0.02μg CN⁻/mlのほとんど特異的な定量法となる。但し, 重金属(Cu²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Ag⁺)が共存するときには, それらのシアン化物錯体となって存在するために回収率は良くない。本法は遊離シアン化物イオンの定量に適した方法である¹⁰⁾。

ポルフィリン化合物を用いる高感度比色定量法については, 四ッ柳らの総説に詳しく紹介されている¹¹⁾。アニオン性ポルフィリン化合物では, 塩類濃度の影響をうけて吸光度が変化することがあるが, TMPyPは海水程度の食塩濃度では影響されない。この特性を利用して渡辺らはTMPyPを用いる二波長分光測光による海水中銅の定量を行っている¹²⁾。弱酸性中でTMPyPのソーレー帯(423nm)とその銅錯体の吸収は全く重ってしまう。しかし1M硫酸中ではプロトン付加のために試薬の吸収のみが446nmにシフトするので, スペクトルの分離はうまくゆく。しかも両方の極大波長にλ₁, λ₂を設定して差吸光度を測定すれば, 見掛けのモル吸光係数

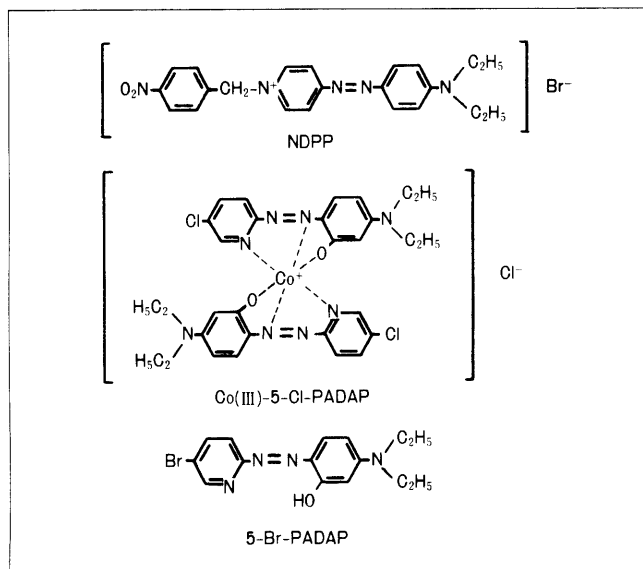


図1 高感度比色試薬

は $36.3 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ にも達する。海水中の銅の測定のための前処理にはキレックス-100を用い、溶離には $1.65 \times 10^{-4} \text{ M}$ のL-シスチンを有効に利用している。

二波長分光測光を有効に利用した例として、大量のケイ酸塩存在下の極微量リン酸のモリブデン青による定量がある。¹³⁾モリブデン青の吸収スペクトルがリン酸とケイ酸とで僅かに異なることから、2波長分光測光でケイ酸の寄与をマスクしている。797.3nmと825.0nmにおける $\Delta \text{Abs.}$ は、リン酸濃度で $1.6 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-5} \text{ M}$ の広い範囲で直線関係にある。大量のケイ酸が存在する河川水中のリン酸($7 \times 10^{-6} \text{ M}$)を定量できた。

3. 吸光度FIA

吸光度FIAは微小細管の中に呈色試薬を送液し、その中に連続的に注入される試料の呈色パターンを分光光度計で観測し、ピーク高や面積強度で定量を行うものである。¹⁴⁾従って、分析速度は従来のバッチ法からは考えられない驚異的なものとなる。60~120検体/時間の分析速度は容易に達成される。検体数の多い環境分析では早くから注目され、特にリン酸、硝酸・亜硝酸、硫酸イオン、 COD_{FIA} などの迅速分析に多数の報告がみられる。

リン酸の分析は先にも述べたとおり、モリブデン青の呈色反応を利用するものであるが、本水は酸性中で形成するイオン会合体 ($\text{Malachite green})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ が高いモル吸光係数($1 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 650nm)を与えることに着目して、河川水中リンの高感度FIAを完成している。¹⁵⁾この呈色反応は温度や反応時間により影響されるが、FIAシステムでは厳密な反応制御が可能であるので問題とならない。定量に使用する試薬は次のとおりである。19.4gのモリブデン酸アンモニウムと0.072gのマラカイトグリーンを約500mlの蒸留水に溶解する。これに250mlのエタノールと70mlの濃硫酸を加える。蒸留水で全量1lとする。使用前に $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通してのち用いる。このときマラカイトグリーンは、プロトン付加体として存在し、溶液は淡橙色となっている。呈色はリンとモリブデン酸が反応し

て形成されるヘテロポリ酸の巨大分子と、マラカイトグリーンが会合して、本来の緑色の発色を示すものと理解される。一種のメタクロマジー現象と言えるだろう。天然水中のリンはオルトリン酸、ポリリン酸及び有機物結合リン酸の形で存在する。従って検体は0.35M硫酸で90℃45分加熱し、オルトリン酸まで加水分解したものを注入する。河川水中100ng/mlのレベルのリンの定量が可能であった。図2に検出ピークのパターンを示す。一方、平井らは発色試薬として、強酸性のモリブデン(V)-(VI)混合溶液を用い、30mのテフロン管内で140℃加熱し、縮合リン酸も加水分解を行い、連続的に分析する方法をとっている。検出限界は0.01 ppmP($3 \times 10^{-7} \text{ MP}$)である。¹⁶⁾

サンプルを試薬流れの中に注入するのではなくて、サンプルの流れの中に試薬を注入する全く逆の手法(rFIA)がJohnsonらにより考案されている。¹⁷⁾図3に示したように、従来のFIAとは異なった流れ系である。Mはモリブデン試薬Aは還元剤のアスコルビン酸で、885nmのヘテロポリブルーを測定する。彼らによれば、従来FIAの感度低下の原因となっていた流れ系の分散は、むしろ感度上昇のために好ましい。リン3 μM レベルで1.5%の標準偏差で検出限界は0.5 μM 、分析速度も90サンプル/時を達成している。海水のように大量に入手できるサンプルや工場排水などの連続分析に良い方法と言えるだろう。

中島らはP-アミノアセトフェノンとm-フェニレンジアミンのジアゾ化カップリング反応に基づく天然水中の亜硝酸イオン迅速定量法を報告している。¹⁸⁾硝酸イオンはカドミウム-銅還元カラム(カドミウムの粒径(0.5~2)mm, カラム内径3mm, 長さ7cm)をFIA流路に組込むことによって定量的に亜硝酸に還元されるので、亜硝酸、硝酸を分別定量できる。検出限界は亜硝酸態窒素として約0.4 $\mu\text{g/l}$ 、硝酸態窒素として約2 $\mu\text{g/l}$ である。

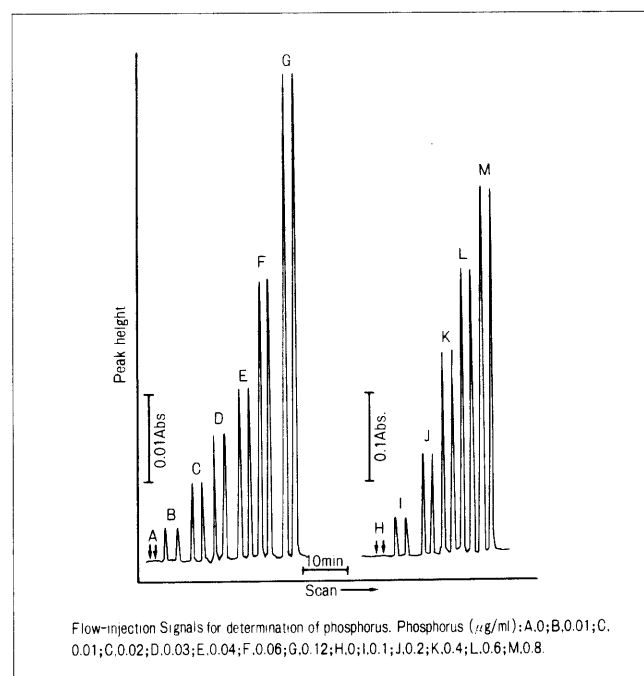


図2 リンの高感度FIAのパターン

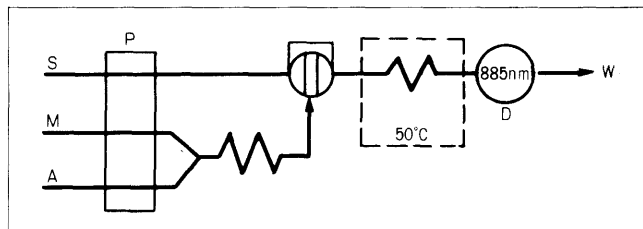


図3 「FIAのフローダイヤグラム(海水中リンの定量)」

P:ポンプ, S:サンプル, M:モリブデン試薬, A:アスコルビン酸
D:分光光度計

その他、配位子置換反応を巧みに応用したカルシウムの迅速定量法や、¹⁹⁾管内反応を配位子緩衝液で選択的にしたマグネシウムの定量法²⁰⁾なども環境水中の分析法としてすぐれている。

4. イオン交換体比色法

藤本らによって創案されたイオン交換樹脂点滴法は金属イオンの定性反応として極めて鋭敏な方法である。樹脂中に濃縮された呈色反応は容易に肉眼で確認できる。吉村らはこの方法を分光光度計で定量的に測定できるまでに発展させている。²¹⁾分析操作としては試料溶液から目的呈色成分をイオン交換体に吸着させ、樹脂相の吸光度を測定するという単純なものである。普通の10mmセルと9mmのスペーサーとで出来た間隙にスポイトを用いて樹脂を充填し、吸光度を測定する。吸着させる際、樹脂量と溶液との比率はかなり大きくすることができるので、溶媒抽出よりも濃縮率は大きい。従って、普通の比色法よりも数十倍高感度となる。環境成分分析などの微量分析法として適した方法である。最近の報告では天然水中の鉄(III)-(II)を酸化状態別に定量するのに本法が使われている。²²⁾温泉水で12 $\mu\text{g/l}$ がFe(III)の状態、7 $\mu\text{g/l}$ がFe(II)の状態であることが明らかにされた。先に述べた高感度比色試薬TMPyPを用いるイオン交換体比色法は、極めて選択的な方法となり、検出限界も1 ml の試料につき0.072 $\mu\text{g/l}$ と極めて高い。²³⁾

田中らは樹脂にあらかじめモリブデン酸イオンを吸着させておき、水中の微量リン酸イオンを吸着捕集したのち、還元剤で還元してヘテロポリブルーとし、得られる青色樹脂をそのまま比色する方法で0.1~1.0ppmのリンを定量している。²⁴⁾ケイ酸イオンは試料水を0.2M塩酸性にすれば妨害しない。中性ではケイ酸も全く同様に発色するので、含量として測定し、リン酸の寄与分を差し引けばケイ酸の定量も可能である。²⁵⁾微細なイオン交換樹脂(30 μm 以下)を用いて、目的イオンを捕集し、沈殿凝集をすみやかにするために、反応荷電のイオン交換体を加える手法も考案されてきている。この方法で雨、雪、河川水中の数ppbの亜硝酸イオンが定量されている。²⁶⁾

5. おわりに

吸光光度法による環境水の分析では、前処理や濃縮操作による目的元素の損失やコンタミネーションに注意しなければならない。ある意味では吸光光度分析法のキーポイントとも言えるであろう。最近、共沈浮選による微量元素の分離濃縮法が有用な方法として、多数の報告がみられる。²⁷⁾実用的価値も高い。濃縮操作ではガラスビーズの表面にオクタデシル基を導入した吸着剤(C₁₈-結合型ガラスビーズ)に鉄錯体を吸着させる方法は100倍の濃縮を可能としており

興味深い。²⁸⁾選択的な試薬との組合せにより、実用的な分析として発展する可能性をもっている。東北大学四ッ柳研究室で活発な研究がみられる吸光検出逆相イオン対分配高速液体クロマトグラフィーは、吸光光度分析法の新しい方向として注目に値する。都合でふれられなかったが、サーマルレンズ吸光光度定量法は、吸光光度分析法の新分野を開くものとして、今後大いに期待される。

参考文献

- 1) K. Higuchi, Y. Shimoishi, H. Miyata, K. Tôei, *Analyst*, **105**, 768 (1980).
- 2) S. Taguchi, I. Kasahara, Y. Fukushima, K. Goto, *Talanta* **28** 616 (1981).
- 3) 斎藤俊秀, 村上幸夫, 小篠善雄, 萩原一芳, 大阪工業試験所季報 **33** 216 (1982).
- 4) K. Seno, H. Miyata, K. Tôei, *Chem. Lett.*, **1982** 645
- 5) L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis, *Analyst*, **103** 955 (1978).
- 6) *Idem*, *ibid.*, **104** 241 (1979).
- 7) K. Tôei, S. Motomizu, T. Umano, *Talanta* **29** 103 (1982).
- 8) E.A. Polyak, G.A. Nudel, *Zh. Anal. Khim* **36** 1155 (1981). *A. A.* **42** 3H124 (1982).
- 9) 大島光子, 本水昌二, 桐栄恭二, *分化* **32** 268 (1983).
- 10) Wei Fu-Sheng, Liu Yu-qin, Shen Nai-kui, *Talanta*, **28** 694 (1981).
- 11) 四ッ柳隆夫, 伊藤純一, *化学の領域*, **31** 146 (1977).
- 12) H. Watanabe, H. Ohmori, *Talanta*, **28** 774 (1981).
- 13) K. Ohashi, T. Enomoto, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54** 1889 (1981).
- 14) 上野景平, 喜納兼勇, “フローインジェクション分析法入門” 講談社 (1983).
- 15) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tôei, *Talanta* **30** 333 (1983).
- 16) 平井幸雄, 与座範政, 大橋 茂, *分化* **30** 465 (1981).
- 17) K.S. Johnson, R.L. Petty, *Anal. chem.*, **54** 1185 (1982).
- 18) 中島 進, 八木正一, 善木道雄, 高橋昭典, 桐栄恭二分化, **31** 732 (1982).
- 19) G. Nakagawa, H. Wada, C. Wei, *Anal. Chim. Acta*, **145** 135 (1983).
- 20) H. Wada, A. Yuchi, G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta*, **149** 291 (1983).
- 21) 脇 博彦, 吉村和久, *Dojin News*, **23** 1 (1982).
- 22) S. Nigo, K. Yoshimura, T. Tarutani, *Talanta*, **28** 669 (1981).
- 23) K. Yoshimura, S. Nigo, T. Tarutani, *Talanta*, **29** 173 (1982).
- 24) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣, *分化* **28** 43 (1979).
- 25) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣, *分化* **30** 131 (1981).
- 26) 松久喜一, 大関邦夫, *日化* **1983** 1593.
- 27) 水池 敦, 平出正孝, *Dojin News*, **26** 1 (1983).
- 28) 田口 茂, 吉倉千里, 後藤克己, *分化* **31** 32 (1982).

水～水溶液の発光分光分析(ICPを念頭に置いて)

Emission Spectroscopy for Water-Aqueous Solutions (Inductively Coupled Plasma in Mind).

広川吉之助*

(昭和58年12月27日受理)

1. はじめに

水の分析、とくに発光分光分析による水試料の分析はBunsen, Kirchhoffのナトリウム塩の炎光分光分析に始まって歴史は古い。すなわち水溶液試料は発光分光分析の試料形態として一つの原点である。

発光分光分析の試料形態として固体試料は多くの実験事実と応用の積み重ねにより、試料のプラズマ中への導入や励起過程にある程度の問題を残しながらも、試料調製を含めての迅速性、高感度、操作途中における少ない不純物の混入などから、金属工業においては大きな貢献をなして来たとし、当分その重要性は続くことと思われる。

一方水試料の分析は、試料自身が水または水溶液の場合と固体試料を溶解して水溶液とした場合がある。前者の典型的な例は飲料水をはじめ河川、湖沼、海水、その他雨水などの環境試料、一方固体を溶解した場合となると金属、岩石、その他有機物の分解試料ならびに水で希釈が可能な種の高濃度溶液などとなる。水溶液試料の発光分光分析は炎光分析に始まり、アークやスパークへの水溶液の導入励起、そしていわゆるプラズマ炎中への噴霧導入と続いている。これらプラズマ炎のうちICP(Inductively Coupled Plasma)の場合は現在のところ水溶液試料を基本として開発され、励起エネルギーが高く、かつその容量が大きな安定プラズマであるため水試料については海水などのように多量に二、三の特定元素を含む試料以外は汙過、酸性処理などの後、プラズマ中に噴霧すれば発光スペクトルが得られる場合が多い。一方後者の場合には、溶解法、溶液化が問題となり、次にその溶液の性質とそこに含まれている多量成分元素の種類と量により適当な方法を講ずることになる。そこでICPを念頭として水ならびに水溶液試料の分析で最小限知っているとよきような事項、すなわち検出限界、干渉の問題などについて述べたい。

2. ICPの検出限界

発光分光や原子吸光分析の感度という点、実用的には検出限界が多く使用されている。しかもICP発光分光分析は多元素同時高感度分析がしばしばうたい文句にされている。検出限界の考え方はH.Kaiserにより提案された方式で、写真測光による発光分光分析の場合に基礎を置いている。現在は光電測光の発光分光分析はもちろん、原子吸光、けい光X線分析にも適用範囲を拡げている。それはバックグラウンド信号の標準偏差の2倍または3倍の値を採用することが多く発光分光分析の場合は3倍が普通である。

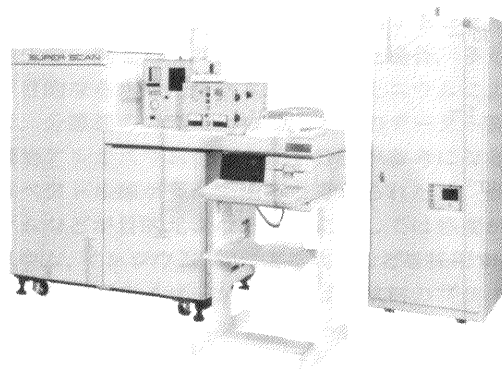


図1. 306形日立スーパースキャンICP発光分析システム

この検出限界値は装置の種類、すなわち分光器の分解能、明るさ、回折格子のブレース波長、検出系の量子計数効率、そしてスペクトル線の波長などによって異なるので、同一測定機器による異種光源の比較や同一機器、同一条件による異種元素間の比較は可能としても、その他の場合は一応の目安にしかすぎない。

しかしICPについて見ると、ごくおおまかにこの20年間に検出限界は図1のように降っていることはすでに報告されている。

この検出限界の読み取りに注意を払わなければならないのは前に述べた装置の問題のほかに、

- (1) 水溶液試料中に含まれているのは、ほとんどが目的元素のみか(一般にはこのような場合が多く報告されている。)
- (2) 水溶液試料中には目的元素の他に、多量のマトリックス元素(陰イオン・陽イオン…)があるか否か。実際試料の場合には多量のマトリックスが存在し、バックグラウンドが変化するので検出限界は(1)の場合よりも悪い。
- (3) 検出限界の値は、水溶液中の値が固体試料中の値かにより100倍以上異なることが多い。

などである。図2にICPに関し2ヶ所からのデータ、70ならびに100元素について水溶液中各元素単独の場合の検出限界の分布をとりまとめたが、1~10ppbにもっとも多く分布していることがわかる。もちろんこの値は前に述べたようにマトリックスの種類と量で変化することを念頭に置かなければならない。例えば、同一条件で同濃度程度の試料溶液をICPで励起している場合、鉄中のある元素はスペクトル線は鉄の妨害がなく、高感度で測定できても、それがチタン中の場合にはチタンのスペクトル線と重複して、その元素の他のスペクトル線を使用せざるを得なくなるとすでに検出限界は変わるわけである。

*東北大学金属材料研究所 教授 工博

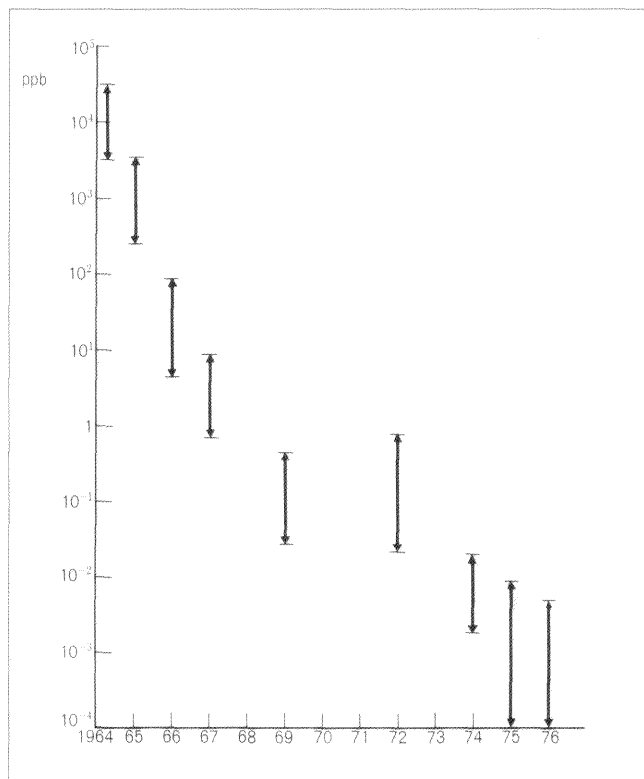


図1 年とともに変化したICPの最低検出限界の例(代表的数元素がカバーする範囲)

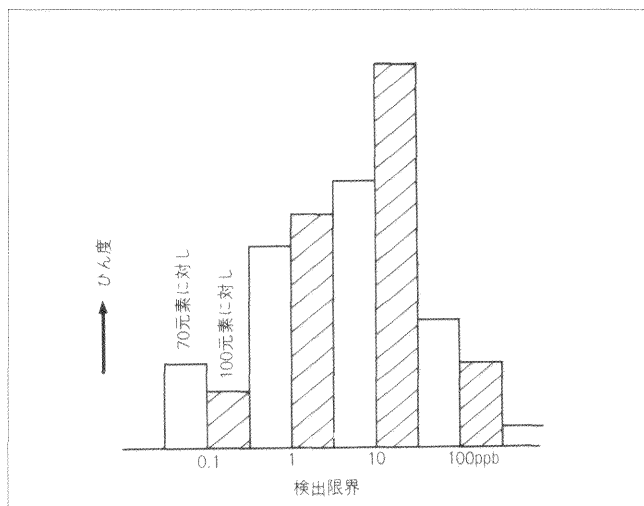


図2 2ヶ所の検出限界データのひん度・分布図

3. いわゆる干渉について

従来の発光分光分析、とくに固体試料の分析法の研究や新光源の開発研究は広い意味での分光干渉の研究と、その消去、低減に関するものであったと言っても過言ではない。

固体試料の発光分光分析では試料導入発光励起における組織の影響、各成分の沸点、融点の差による効果などが如実に出現するのが通例である。一方水を始めとする水溶液試料は、均一かつ定常的試料導入が可能であり、水による希釈効果のため、いわゆる干渉、すなわちマトリックス効果が少ないと見られて来た。すなわち蒸発潜熱の大きな水に

よる緩衝効果が存在する。そしてそれ以外に固体試料の場合と異なり、標準試料群が不必要であると言われている場合が多かった。

では事実はどうであろうか。ICPの場合は確かに単一の金属または金属塩を適当な濃度範囲に調製した場合は、事実そのとおりと見てよい。とくにいわゆる化学干渉、イオン化干渉は非常に少ない。今、直観的な例として図3にコイル上18mm、外部ガス10.5l、中間ガス1.5l、高周波入力1.6kWで撮影した写真を示す。水のスペクトルの代表として306.4nmのOHバンド周辺である。上からキャリアガスは無し、キャリアガス1.0lであるが水を噴霧しない時、次は同じく水を噴霧した時、そしてアルミニウムと鉄が入った水溶液を噴霧した時の写真である。

高周波入力でも炎の状態が変化するので、ここではその入力が一定の場合を一つの例とする。一般にこの写真に出現して来るようなバックグラウンドは光電測光ではあまり気にされていないが、電算機制御でスキップするか、補正されるかしている。図3で明らかなように、ICPでキャリアガスが流れない場合にはプラズマ炎の形がやや太くなり、ICPの目玉と言うべきドーナツ炎は形成されない。そしてアルゴンイオンと電子の再結合放射や制動放射によると見られる連続光が強く出現し、その連続光の中にアルゴン中の水や周囲の空気からの水に起因すると見られるOHバンドはもとより、N₂、NHバンドが認められる。それにキャリアガスを流すと炎はドーナツ状になり、その温度は下り、連続光はかなり消えるが、使用した湿ったアルゴンによるOHバンドが残る。さらにこれに水を噴霧すると温度は下り、連続光は水を噴霧しない場合より僅かに減少し、バンドのスペクトルは僅かに強くなる。水を噴霧してもそれほどOHバンドの強度が強くないのは、噴霧水の炎内への浸入量がアルゴンに比較して非常に少ないからである。すなわちこの場合は、すでに水で湿ったアルゴンでプラズマ炎が形成され、そこに水を導入しても、水の噴霧量が2~3ml/minの場合実際にプラズマ炎中に入る水の量は0.2~0.3ml/minしかない。それにもかかわらず僅かであるが連続光の強度が減少するのは水の大きな気化潜熱に基づくプラズマ炎の

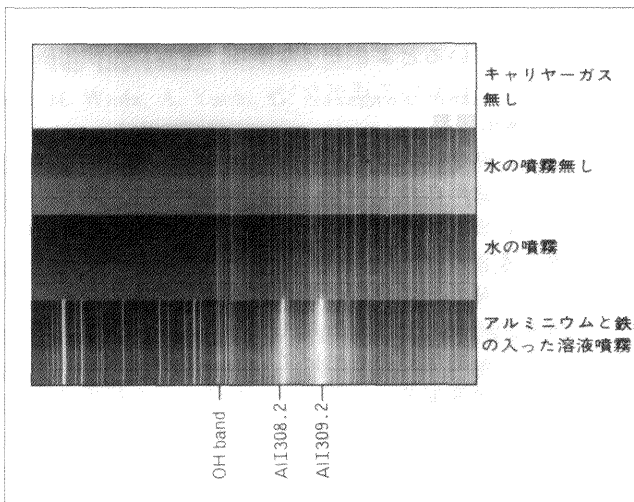


図3 OHバンド付近のICPスペクトルの例

温度降下が一つの原因と考えられる。もちろんNH、N₂などのバンドスペクトルはいずれの場合も出現している。そしてそこに僅かではあるがアルミニウムと鉄が入った場合は、最下段の写真のように最悪の場合はこれらバンドスペクトルに分析元素のスペクトルが重複して来る。すなわち、バックグラウンドの起因を確かめ補正する必要のある波長領域がかなりあるわけである。また水溶液中の塩類のうち、塩類を構成する元素のイオン化エネルギーの大小により、ICPの場合には僅かに影響を受ける。このうちイオン化し易い元素の影響は、従来の発光分光や原子吸光分析の場合には、その励起温度、試料導入の点から大きな影響を与えるが、ICPの場合は6000 K前後の励起温度でかつ試料がエアゾール化されて、ドーナツ状の炎の中を比較的長い滞留時間で通過し、かつ炎の中心部が周辺より低温状態にあるため、これらの元素の影響は少なく高周波入力ならびにキャリアガス流量、そして高周波コイル上の測定位置を適当に選べば、かつて大きなマトリックス効果を示したこれらイオン化し易い元素の影響を無視できる状態でプラズマ炎を使用できる。

しかし、水試料ならともかく固体試料を溶解して水溶液とした場合、(1)主成分元素のスペクトル線との重複、(2)主成分(溶解酸なども含む)による噴霧量の変化に基づく光強度の変化、(3)主成分による他の干渉、例えば化学干渉として不揮発性、非分解性物質の生成などはプラズマ炎が高温であるため、一応ないと言われている。しかし、主成分が安定酸化物で、その溶液化が不十分な場合や小さな微粉体として水溶液と一緒にプラズマ炎中に導入される場合(例えば酸化アルミニウム)には、プラズマ炎中で必ずしも分解されず低値を与えることがしばしばある。

4. よりよい測定のために

ICP光源による水ならびに水溶液試料の分析は、従来の発光分光分析に比較して、試料を溶液化しなければならないという“欠点”を除くと、より安定かつ比較的使用し易い光源による発光分析と言い得る。たしかに多元素広濃度範囲同時定量分析の手段として広い応用範囲を持っている。

しかし、つぎのようなことを念頭に置くべきであろう。

- (1) 従来の発光分光分析で低感度の元素は、やはり相対的に低感度である。例えば、励起エネルギーが高いか弱いスペクトル線しかないインジウム、ガリウム、タンタル、タングステン、錫、アンチモンなど。
- (2) 炭化物形成元素として原子吸光分析では低感度か測定不可能な元素は、原子吸光などに比較して高感度である。例えば、チタン、ジルコニウム、ニオブ、バナジウム、稀土類など。
- (3) 原子吸光、ICPともに必ずしも高感度と言えない元素もある。テルル、ゲルマニウム、タンタルなど。
- (4) すべての元素がプラズマ炎の同一場所で最高強度で発光するとはかぎらない。例えば、アルカリ元素。各元素によりプラズマ炎中の最高強度発光の位置が異なる(プラズマの温度と元素の励起エネルギーに関係)。すなわち、プラズマ炎は均一でない。と言った事である。

では実際操作ではどんな事を念頭に置くか。まず水試料のように含有物質が全体として少ない場合は比較的問題は

ない。ある量の固体試料を溶解して測定するように、ある程度の塩濃度のある水溶液の場合、

- (1) 溶解剤、水、酸、アルカリなどの試薬は高純度であること。
- (2) 溶解剤の種類と量は極力少なく、かつ試料は完全に溶液化されること。
- (3) マトリックスとして残存する成分の量が(試料中の多量成分はもちろん酸濃度なども含めて)規制できること。
- (4) 目的成分をマトリックスより分離する際、分離後上記三つの条件が満足に応用できる分離法を採用すること。例えば、分離法の一例として共沈分離を考えた場合、多元素同時定量が目的なら水酸化鉄や水酸化アルミニウムによる共沈分離は、分離後の処理に対して、多くのデーター蓄積がある鉄鋼やアルミニウム合金のICP分析が参考になる。逆に鉄のスペクトル線が多くて困ると考えられたり、鉄やアルミニウムなどが目的元素ならICPに対しては感度が良くないガリウム、インジウム、錫による共沈などを採用する。

現在のところネブライザーが変われば水試料のプラズマ炎中への導入量が変わり、ネブライザーが変わった時には検量線のチェックが必要である。また試料の溶解法により酸の種類や量が変わって、それにより発光強度が影響を受ける場合には標準添加法や内標準法、とくに内標準(発光分光分析的な内標準と少々意味が異なる)としてマトリックス元素の適当なスペクトル線を採用したり、適当な内標準元素(選択には従来の発光分光分析法の場合を参考)を添加すればよい。

プラズマ発生条件や励起条件は前項に述べたことを装置により決定することになり、分光器の分解能や測定方式は目的により選択することとなる。例えば一般に稀土類元素や鉄、チタンなど多輝線元素がマトリックスの場合には高分解能の分光器が便利である。しかし、それでもスペクトル線の分離が困難であり、バックグラウンドが高かったり、他のスペクトル線などと重複する場合に補正係数を使用することになる。炭素、硫黄、リンなど真空紫外に強いスペクトル線を持つ元素を測定する場合には分光器内が真空に出来、その波長で高感度の光電管を使用し、光路はガス置換を行なうことも必要となる。ただ装置のなかには測定するスペクトル線を、ICPにおけるその元素の最高感度の線に最初から設定してあるためかすぐに補正係数を使用する傾向があるが、目的元素や試料にもよるが数多く出現して来るスペクトル線のなかから使い易い線を選択することが出来るのが発光分光分析の特長である。そのため、適当と思われる複数のスペクトル線の検討の後に始めて補正係数法を導入した方がよい。すなわちICPと言っても、発光分光分析である以上バックグラウンドも含めて数多くのスペクトル線が出現し、しかもそれは光源のどの部分を測定するかによって強度分布が異なるということを念頭に置かなければならない。なお溶液試料となると水および水溶液試料以外に有機溶媒の試料もあるが、ここでは触れない。

以上のように水および水溶液試料の分析は、ICPの出現により大きな変貌をとげつつあるが、ボタンをおせばどんな水試料や水溶液でもすぐに正確な分析値が打ち出されてくるとはかぎらない事に注意すべきである。

原子炉水の分析——特に ppt レベルのコバルトの定量——

Analysis of Power Reactor Coolant Water —— Determination of ppt Levels of Cobalt.

本島 健次*

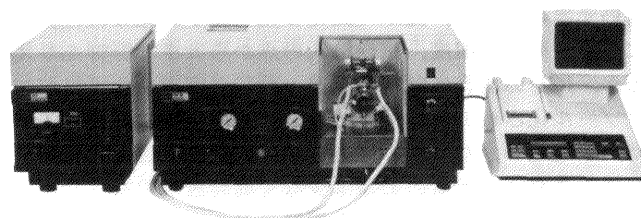
(昭和 59 年 1 月 12 日受理)

1. はじめに——問題点の抽出——

原子力発電が火力発電と違って問題にされているのは、放射性物質を生ずることである。いうまでもなく原子力発電は、ウランの核分裂反応によるエネルギーを利用しているわけであるから、多くの放射性核分裂生成物を生ずるのは仕方ないが、近年燃料の安全性がきわめて高くなっているため、これらの核分裂生成物が燃料被覆管から漏れ出るようなことは、特別な事故の場合を別にすればほとんどない。そして通常の運転で問題となっているのは、炉内で中性子の照射により生ずる、いわゆる誘導放射能である。

現在原子力発電でもっとも多く稼働しているのは軽水炉である。このものは通常の水を冷却材に用いて核分裂エネルギーを取り出しており、1次冷却水とタービンを駆動する蒸気系とが蒸気発生器を介して隔離している加圧水型原子炉(PWR)と、1次冷却水を沸騰させ、発生する蒸気で直接タービンを駆動する沸騰水型原子炉(BWR)とに大別されている。これらの原子炉で1次冷却水中に存在する主な放射性核種、その生成反応、ならびに半減期を表1に示す。

これらの放射性核種のうち半減期の短い ^{16}N 、 ^{18}F 、 ^{24}Na 、 ^{41}Ar などは、多量に生じていても速やかに消滅してしまうので問題はないが、半減期が長い核種(同表中アンダーライン)については、そのもととなる元素の炉内へのもち込み量の低減、生じた放射性核種の除去など諸種の対策がとられている。特に ^{60}Co は半減期が5.26年と長く、生ずる γ 線のエネルギーが高く、しかも炉水に伴われて移行し、炉内の機器、配管の内壁に沈着し、原子炉全体の放射能レベルを上げ、炉の保守、点検要員の被曝量を高めるため、もっとも



GA-3形日立グラファイトアトマイザを装着した180-50形日立原子吸光分光光度計

問題とされている。ここでは沸騰水型原子炉につき、説明を加えることにする。

2. 原子炉1次冷却水

沸騰水型原子炉では炉内で発生した水蒸気で直接タービンを駆動し、海水などによって冷却して復水し、再び炉内へ戻すといった機構で発電しているが、熱エネルギーの媒体になっているこの1次冷却水がコバルトを炉内へ運びこみ、また放射化して生じた ^{60}Co と炉内各所へ移行させて、炉の放射能レベルを高めている。したがって、1次冷却水に接する炉構造材に低コバルト鋼を用いてコバルトの溶出を極力おさえ、あるいは冷却水の精製処理を行なって溶存するコバルトの低減をはかっている。

図1に沸騰水型原子炉の1次冷却水系を主とした概略を示す。

原子炉圧力容器内で発生した 70kg/cm^2 、 285°C の水蒸気は、高圧タービンを駆動し、湿分分離器で水分を除いたの

表1 Induced Activities in The Reactor Coolant

Nuclide	Nuclear Reaction	Half-life	Origin
^{16}N	$^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$	7.4 s	coolant itself dissolved oxygen
^{17}N	$^{17}\text{O} (n, p) ^{17}\text{N}$	4.14 s	" "
^{18}F	$^{18}\text{O} (n, p) ^{18}\text{F}$	1.87 h	" "
^{24}Na	$^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$	15.0 h	dissolved sodium
^{41}Ar	$^{40}\text{Ar} (n, \gamma) ^{41}\text{Ar}$	1.82 h	dissolved air
^{51}Cr	$^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$	27.8 d	stainless steel, inconel
^{54}Mn	$^{54}\text{Fe} (n, p) ^{54}\text{Mn}$	303 d	" "
^{56}Mn	$^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$	2.58 h	" "
^{59}Fe	$^{58}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$	45.6 d	" "
^{58}Co	$^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$	71.3 d	" "
^{60}Co	$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$	5.26 y	" " stellite
^{64}Cu	$^{63}\text{Cu} (n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$	12.8 h	reactor piping material
^{95}Zr	$^{94}\text{Zr} (n, \gamma) ^{95}\text{Zr}$	65.0 d	fuel cladding material (zircaloy)
^{187}W	$^{186}\text{W} (n, \gamma) ^{187}\text{W}$	24.0 h	stellite, TIG welding

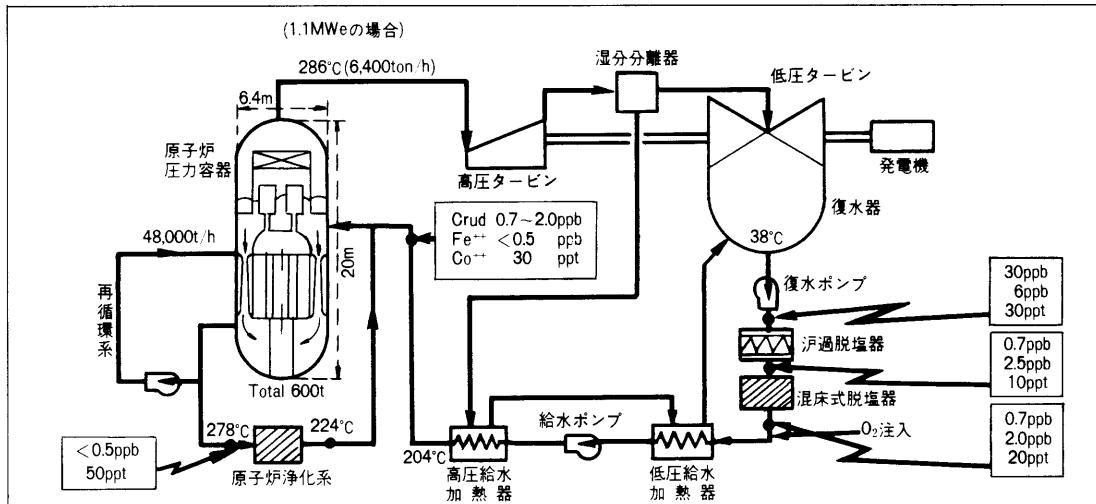


図1 BWR炉水フローと水質（例）

ち低圧タービンに導かれてこれを駆動し、海水などで冷却されて復水する。両タービンは発電機に直結されている。一方湿分離器で分離された熱水は、高圧給水加熱器つづいて低圧給水加熱器でそれぞれ原子炉への吸水を予熱したのち復水へ合流される。復水系には水中に分散している懸濁物を汙別するための汙過脱塩器、溶存している塩類を除くための混床式脱塩器が付けられている。一方炉には再循環系が取り付けられており、ポンプで炉水を循環、攪拌しているが、その一部を取り出し、熱交換器で40°C以下に冷却したのち脱塩器を通し、予熱して吸水系に合流する原子炉浄化系が付けられている。

現今経済性の点で有利であるとされている熱出力 330 万 kW、電気出力 110 万 kW の大容量発電炉において、蒸気、復水系を流れる水は毎時 6,000 ton という膨大な量であり、そのかなりの部分が200~280°Cといったきびしい条件にあるため、それに接する材料が損傷され、鉄をはじめ微量ではあるがコバルトなどが溶出してくる。これらはイオンとしてあるいは酸化鉄および水酸化鉄を主体とする懸濁物となって炉水中に存在する。後者の懸濁物で孔径0.45μmのフィルターで汉別されるものを原子炉では特に crud と呼んでいる。“crud”とは Chalk River（地名、カナダ）の原子炉中ではじめて問題とされた Unidentified Deposit（よくわからない沈澱）のイニシャルをつなぎ合わせた造語であるが、現在は普通名詞としてよく用いられている。crud の組成、形状は鉄イオンの存在量、pH、温度あるいは溶存酸素量などの生成時の条件によって異なるが、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Fe(OH)₃・nH₂O の混合物であり、性質も一定ではない。ただこのものはコバルトを吸蔵しやすく、燃料被覆管壁に付着滞留してコバルトの放射化を助長し、結果として炉の放射能レベルを高めるため、好ましからざる存在になっている。そしてこのように問題となる復水もしくは炉水中の crud ならびにコバルトを効果的に低減することは、軽水発電炉の重要課題であり、高温で耐食性に優れておりコバルトの含有率の低い炉材料の開発、炉浄化系の新吸着材の研究、復水系の汉過助材の改善などが活発に進められている。

ところで実際に炉水中に存在する上記問題の crud、鉄イオン、コバルトイオンの分析値の一例を図1にあわせ示す。

いずれの部分の水についても crud、鉄イオンについては ppb (part per billion, 10⁻⁹) コバルトイオンについては ppt (part per trillion, 10⁻¹²) レベルで、きわめて微量である。後に述べる分析法で定量した結果によれば、筆者の研究所の水道水中のコバルトが 40 ppt で、ステンレス鋼製蒸留器を用い、この水から作った蒸留水中に 250 ppt ものコバルトが存在したという事実からみても、炉水はかなり純粋であるといつてよい。しかし炉水では、このレベルの crud やコバルトでもさらに低減するよう要求されており、それらの発生を極力抑えけるとともに、効果的に除去する手法の確立は容易ではない。そしてこれらの技術を進展するためにも、このレベルの crud やコバルトなどの的確な分析法が必要となってくる。

従来から crud については 1~10 l といった多量の炉水を孔径 0.45 μm のミリポアフィルターで汉過し、フィルターに残った crud を少量の塩酸に溶かしたのち、原子吸光光度法で鉄を定量し、この値をもって crud 量としている。この分析法は crud の組成、形状などについては全く考慮されておらず満足できる方法とはいえないが、crud そのものが複雑であり、現状ではやむを得ないと考える。

一方 ppt レベルのコバルトは、蒸発法あるいはイオン交換ペーパーによる吸着法などを用いて ppb レベルまで濃縮し、黒鉛炉原子吸光法で定量する方法がとられている。しかしながら、これらの濃縮法はコバルトに対し特性的ではなく、コバルトに対し 10~100 倍も存在する鉄などの他金属が同時に濃縮され、コバルトの定量を妨害する。なにしろ ppt という量は地球の25周に対し 1 mm といったきわめて微少な割合であり、定量が困難になるのは当然であるが、最近筆者らは水中 ppt レベルのコバルトの比較的簡単で、しかも分析精度の高い定量法を開発しえたのでこれを紹介する。

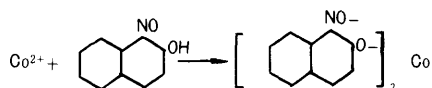
3. 1-ニトロソ-2-ナフトール抽出分離——フレイムレス原子吸光法による ppt レベルのコバルトの定量

3.1 分析法の原理

コバルトに対しきわめて特性的な試薬である1-ニトロソ-2-ナフトール（以下、ニトロソ N と略称）を用い、水溶液中でそのコバルト・キレートを生成せしめ、これを少量の m-キシレンで抽出してコバルトを分離、濃縮し、塩酸ならび

に希アルカリ溶液で洗浄して他の金属ならびに過剰の試薬を除く。得られたm-キシレン抽出液はコバルト・ニトロソNキレートのための単純溶液となり、そのまま用いて黒鉛炉原子吸光法を行ない、コバルトを定量する。

コバルト・ニトロソNキレートの生成反応を次式に示す。



生ずるコバルト・キレートには3ヶのニトロソNが配位しているようであるが、その生成機構については未だ明確にされていない。

コバルト・ニトロソNキレートは、試薬濃度、共存塩などによって多少変動はするが、pH2.5～8.5の範囲で定量的に生成する。そして一旦生成したキレートはきわめて安定で、濃塩酸もしくは水酸化ナトリウム水溶液でも分解しない。また水には難溶であるが、ほとんどの有機溶媒に溶け、水相で生成したキレートを、ベンゼン、トルエン、キシレンなどで定量的に抽出することができる。抽出液は塩酸で洗浄することによりコバルトとともに抽出されている他の金属を、つづいて水酸化ナトリウム水溶液洗浄で過剰の試薬を逆抽出し去ることができる。得られた抽出液はコバルト・ニトロソNキレートのための単純溶液となる。

3.2 原子吸光度計ならびに測定条件

日立180-50形原子吸光度計およびGA-3形グラフィートアトマイザー（パイログラファイトコーティング）を用いた。測定条件を以下に示す。

波 長：240.7 nm	温度プログラム（光温度制御）
スリット幅：0.4 mm	乾 燥：80～120°C, 30秒
ランプ電流：15 mA	灰 化：600°C, 30秒
	原子化：3000°C, 7秒

試料（m-キシレン抽出液）のアトマイザーへの注入量は10μlとし、マイクロピペット（エッペンドルフ社）を用いて注入した。なおマイクロピペットのチップ先端は、試料の注入を容易にするため加熱して引っ張り、細管（外径約0.5mm、内径約0.35～0.4mm）にしておくといふ。

3.3 抽出濃縮操作

中性もしくは微酸性の試料水1lを分液漏斗にとり、2Mクエン酸溶液1ml、ニトロソN試薬溶液10ml、2M酢酸ナトリウム溶液2mlを加えてかきまぜる。試料がほぼ中性の場合は、この条件でpH4～5となるが、酸性の場合は水酸化ナトリウム溶液を滴加してこのpHに調整する。この際はpH試験紙の小片を用意し、攪拌棒で溶液の1滴を取り出してテストすればよい。ついで正確に5mlのm-キシレンを加え、振とう機を用い30分間はげしく振りまぜ、コバルト・ニトロソNキレートを抽出する。20～30分間静置したのち水相は捨てる。

キシレン相は濃塩酸5mlと約10秒間ふりまぜ、コバルトと共に抽出されている鉄などを除く。この洗浄をもう一度くり返したのち水約40mlで2回洗浄する。

つづいて0.2M水酸化ナトリウム溶液50mlと約10秒間ふりまぜ、過剰のニトロソNを除く。この操作をもう一度く

り返したのち水約40mlで2回洗浄する。

キシレン相はあらかじめ約3gの無水硫酸ナトリウムを入れた小型のエレンマイヤーフラスコに取り、軽くふって混入してくる水分を除き、このものを用いて前述の条件で原子吸光分析を行ない、コバルトを定量する。

3.4 試薬、標準溶液ならびに器具

(1) ニトロソN試薬溶液（0.5% W/V, 0.2M水酸化ナトリウム水溶液）—— 分析用最純ニトロソN（和光純薬K.K.特製）の2.5gをキシレン150mlに加温して溶解し、乾燥濾紙で濾過したのち、0.2M水酸化ナトリウム溶液500mlを入れた分液漏斗（1l）に移し入れ、約5分間はげしく振りまぜてニトロソNを水相に抽出する。水相はぬれた濾紙で濾過したのち、褐色ビンに入れ冷蔵庫内に蓄える。この操作で試薬中のコバルトをはじめとする不純物は除かれる。試薬によっては30～40ppbのコバルトを含んでいた。なお冷蔵庫内では少なくとも2ヶ月は安定である。

(2) 抽出溶媒（m-キシレン）—— コバルト・ニトロソNキレートの抽出分離には、ベンゼン、トルエンを用いることも可能であるが、これらにくらべ蒸気圧、粘度、引火点などの点で取り扱いやすいキシレンを選んだ。さらにキシレンは、水に対して溶解度がきわめて小さいので、本法のように多量の水相により少量の溶媒で抽出し、しかも多数回の洗浄を行なう場合には、溶媒の溶解損失による誤差が小さく、定量結果の精度、再現性を高めるのに有利である。

本法ではm-キシレンを用いたが、他の異性体あるいは混合物であっても常に同一のものを用いるなら、同様な結果が得られる。

m-キシレンの使用量は、少量であるほど感度は高くなる筈であるが、抽出時の混合効果あるいは水相への分散損失を考えると、操作上5ml程度が最少適量である。なお溶媒は常に一定量を加える必要があり、図2のような特殊ピペットを用いるとよい。

(3) 使用水 —— 検討にはMilli R/Q純水製造装置（Millipore社）で製造した水を用いた。ステンレス鋼製蒸留器で作った水には約250pptのコバルトが溶出していたこともあり、注意する必要がある。

(4) コバルト標準水溶液 —— 純コバルト金属（>99.9%）を塩酸に溶解して1mgCo/mlの原液を作り、このものを逐次希釈して100, 2および1ngCo/mlの標準溶液を調整した。これらの標準溶液はすべて0.05M塩酸酸性とし、硬質ガラス瓶に蓄えた。きわめて希薄な水溶液であるが、コバルトの器壁などへの沈着、損失はみられず、長期にわたり安定であった。

(5) コバルト・ニトロソNキレート標準キシレン溶液 —— 0～100ngのコバルトを段階的に採り、前述の定量操作に従ってコバルト標準キシレン溶液を調製してもよいが、得られるキシレン溶液は少量（約4ml）であり、定量の都度この操作を行なうのは煩雑である。多量の標準溶液はつぎのようにして調製する。

0.5, 1.0, 1.5および2.0μgのコバルトを採り、全液量を1lとしたのち前述の定量操作でコバルト・ニトロソNキレートキシレン溶液を調製する。これらのキシレン溶液の0.1～1.0gを小型のエレンマイヤーフラスコに正しく秤りとり、

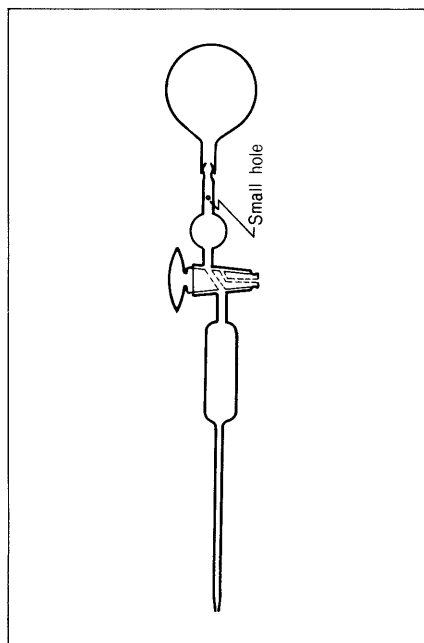


図2 Special pipet

これに約20mlのキシレンを加えて全量を秤量し、希釈倍率を求める。このようにして試料水1l中のコバルト存在量が2.5~100 μ g (2.5~100ppt) に対応するコバルト・ニトロソN標準キシレン溶液が得られる。これらのキシレン溶液は安定で、冷暗所に保存するならば少なくとも6ヶ月は安定である。

(6) 振とう機——KMシェーカー(1l用, KKイワキ)を用いた。試料水からの抽出に際しては20分以上ふりまぜる必要があるが、その後の洗浄の操作はきわめて短時間なので手でふりまぜればよい。

(7) 分液漏斗——硬質ガラス製、脚管は40mm程度に短くしておく。なお分析操作のあと、溶媒が揮散し、コバルト・キレートが器壁に沈着してしまうと除去が困難となり、つぎに行なう分析結果に誤差を与えることになる。使用後は速やかに約20mlのアセトンを加えてすすぎ、つづいて水洗する必要がある。この際洗浄ブラシなどは用いない方がよい。

(8) その他——抽出時のpH、水溶液量、試薬添加量、振とう時間、洗浄溶液ならびに回数、乾燥のための無水硫酸ナトリウムの使用量などについても検討を行ない、定量法の条件を定めた。これらの諸条件は充分余裕をもたせてあるので、多少の変動は差しつかえない。

3.5 検量線ならびに定量結果

コバルト・ニトロソN標準キシレン溶液を用い、原子吸光分析を行なった。測定結果ならびに吸光度とコバルトの存在量(μ gCo/5mlキシレン)との関係線(検量線)を図3(——○——)に合わせ示す。きわめてよい直線関係が得られている。一方既知量のコバルトを含む1lの水試料を用い、前述の定量操作を行ない得られた吸光度を同図にあわせ示した(——●——)。これらはいずれもよく検量線に乗っている。なお50 μ gのコバルトを含む1lの試料水(50ppt Co)につき7回の定量を行なった結果のバラツキは $\pm 6.2\%$ で

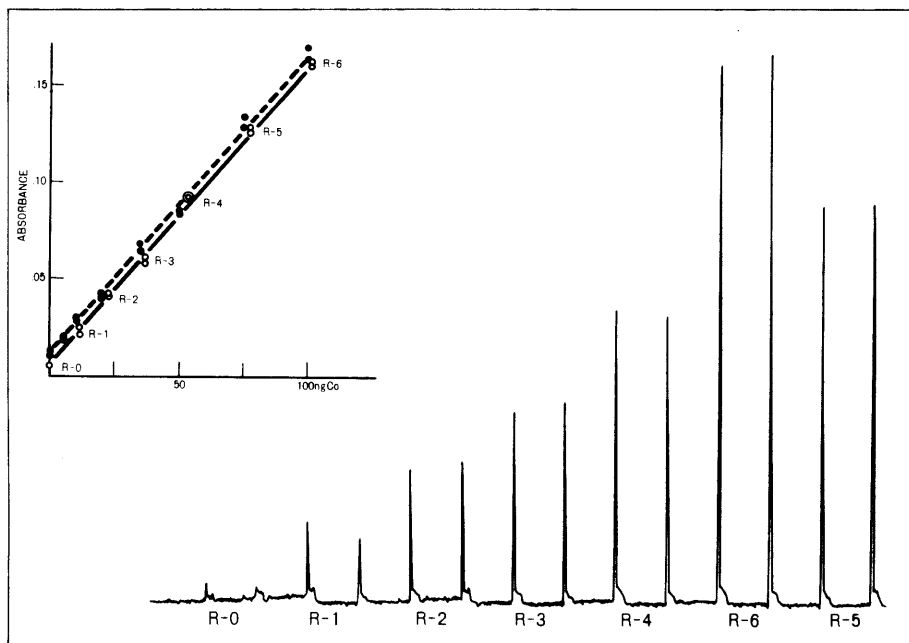


図3 Example of atomic absorption measurements and some results.

——○—— Reference m-xylene solution, R-0~R-6. The amounts of cobalt in each 5ml of these reference solutions are :

R-0 : 0.0 μ g	R-4 : 53.5 μ g
-1 : 11.5	-5 : 77.7
-2 : 22.0	-6 : 101.0
-3 : 37.1	

——●—— The m-xylene extract obtained by recommended analytical procedure. The aqueous solutions (1,000ml) contain 0.0, 5.0, 10.0, 20.0, 35.0, 50.0, 75.0 and 100 μ g of cobalt, respectively.

あり、5 μ g Co/1l (5ppt Co) についても $\pm 10\%$ の精度で分析できる。

3.6 共存イオンの影響

濃度として3% W/Vまでのアルカリ土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩は本分析の妨害にはならず、むしろ塩析効果で抽出後のm-キシレンの分離を速めて好都合である。

クロム(ⅢおよびⅥ)、ニッケル、銅についてはそれぞれ1mg、鉄については0.5mgまで共存しても本定量法の妨害にはならない。なお、これらの金属の含量が0.5mgまでは共存が許される。

4. おわりに

原子炉1次冷却水中に溶け出して問題となる微量コバルトについて解説し、新たに開発した分析法について述べた。分析操作では細心の注意は払わねばならぬが、難しい分析法ではなく、通常の原子吸光分析装置で定量できる。本定量法により、炉水中のコバルトの挙動が明らかとなり、その除去、低減対策が確立されることを期待している。一方、自然界、特に河川水、海水中の微量コバルトの動静の追求などにも利用でき、地球化学的研究にも役立つものと考えている。

なお本解説に述べた新定量法は、本島健次、雁野重威、内野興一、米谷 明によって日本分析化学会第44回討論会(1983年6月、長崎大)で報告されており、近く研究論文として発表の予定である。

フローインジェクション分析法と環境水の分析

Flow Injection Analysis and Analysis of Environmental Waters.

大島 文男*

(昭和59年1月12日受理)

1. はじめに

水環境の調査は、企画からはじまりサンプリング、分析を経て得られた結果の解析及び評価で終る。この企画の段階でよく問題となるのは試料数と分析能力である。環境のより正確な把握を期す場合、可能な限り多くの試料をサンプリングすることが望まれるが、サンプリング後の試料の経時変化などを考えると、どうしても分析能力を意識して試料数を決めざるを得ない。また、水中の成分によっては試料の保存処置法がない、経時変化が大きいなどから、採取後速やかに分析を行わなければならないことがある。

このようなことを考えると、環境水の分析法としては高速自動分析法が最適であるといえる。

2. フローインジェクション分析法(FIA法)

フローインジェクション分析法(Flow Injection Analysis, FIA法と略記する)は、連続流れ分析法の一種で環境化学、農芸化学、臨床化学などで広く使われるようになった新しい分析の技法である。この方法は1975年にデンマークの Ruzicka と Hansen によって FIA 法と命名されたものであるが、試薬を送液ポンプを使って細管チューブ(内径1mm以下のテフロンチューブがよく使われる)内に流す(Flow)。この試薬流れの途中からサンプル溶液を注入(Injection)すると、試薬とサンプルは細管チューブ内を流れる間に混合され、反応(発色など)する。これをフローセルに流し、その信号(吸光度、電極電位など)の変化を連続的に測定する。

その後、流路や検出器などの改良が行われ、吸光光度法、けい光法、吸子吸光法、ICP、電気化学的方法などにも適用されるようになり、応用範囲は著しく拡大され、急速に普及している。詳細については成書や総説が発表されているので、これを参考にされたい。

私の研究室ではFIA法が環境水の分析手段に適していると考えられたので、1977年からこの方法について研究してきた。

今回はFIA法の長所と留意事項ならびに環境試料への適用例として、

栄養塩類(窒素とリン)のFIA法について紹介する。

3. FIA法の長所

3.1 再現精度が非常に良い。

通常のマニュアル分析では相対標準偏差(変動係数ともいう。標準偏差/平均値×100)で10%以下であればよいとされるが、FIA法ではかなり乱暴に行っても10%を超える

ことはまずない。5%以下の精度は容易である。ほんの少し注意して行えば2%以下の精度で分析することができる。

FIA法の場合の精度を支配する要因としては、まずサンプル溶液、試薬溶液などの定流量性があげられる。従って、使用するポンプの定流量性が問題である。高速液体クロマトグラフ用に使われているプランジャーポンプはどれでも使えるが、FIA法では10kg/cm²以下の圧力で使うのでポンプの選択には注意を要する。また安価なペリスタポンプでも充分であるが、長時間使用する場合シゴキ用のゴム管などの劣化に注意する必要がある。いずれのポンプにも脈流はつきものであるから、適当なダンパー(10kg/cm²以下で効果がでるもの)などを使って、脈流は制御しなければならない。

いまひとつ精度に影響を与えるものとして、サンプルループへのサンプルの注入時間があげられる。ループの容量から考えると、簡単にループはサンプルで置き換えられるように思われるが、ループの接続部分のコーナーには前に流した試料が残る、これが完全にサンプルと置きかわるための時間が必要である。この段階で時間がかかれば高速性が失われるので、30~60秒間の適当な値を選択し、サンプルの注入時間を一定にすれば分析精度は高くなる。

3.2 分析頻度が高い。

1検体(但し、1項目)の分析は少なくとも60秒以内で終了し、通常1時間に100検体の分析が容易にできる。必要であれば1時間に数百検体の分析も可能である。

環境水の調査、分析ではサンプリング後、速やかに分析するのが原則であるし、また水環境の正確な現状把握には試水は多いに越したことはない。従って、FIA法は環境水の分析手段として適しているといえる。

3.3 経済的である。

他の自動化分析法にくらべて、大がかりな装置を必要としないので経済的である。

マニュアル分析法(手法)とFIA法を比較すると、精度がよいこと、迅速性であることは既に述べたが、限られた時間内に多数の試料の分析ができるので、人件費も安くてもよい。また分析に要する試薬量も少なくてもよい。

もう一つの見逃せないFIA法の経済性は、分析に際して試水をFIA装置の前に置き、これを注入するだけで分析できるので、通常の実験に必要なガラス器具がほとんど必要ないことである。

試薬の準備、検量線を作るときの標準液作成にガラス器具が必要なだけである。また、単にガラス器具がいらないという経済性だけでなく、分析室にこれらを置くスペースも必要ないし、ガラス器具の洗浄も勿論必要でない。この

*福岡教育大学 教授

3.4 分析過程で汚染がない。

マニュアル法ではガラス器具が使われるので、ガラス成分の溶出が分析値に影響することがある。また試薬類を加えるときとか、反応中にガラス器具等をオープンのまま行うことがあるので、分析室の雰囲気中に常にさらされており、場合によってはこれの影響を受けることがある。また、揮発性の試薬が分析に使われる時などは、逆に実験室雰囲気を汚染することもある。

FIA法ではこのような汚染がないので、分析値の精度がよいことと併せて、長時間分析に携わる分析者にとって健康維持の点からも歓迎される。

FIA 法は数多くの特徴を持っているが、環境水の測定に用いる場合、留意しなければならないことがある。

化学反応が細管チューブ内で行われるところから、試薬及びサンプルの必要量はマニュアル法にくらべると非常に少なくてもよいことは長所であると述べたが、環境水の分析にはサンプルは大量が常にあるといえる。少量である必要はほとんどない。採取した試水容器から分析に必要な検水を採用する場合、採取量に逆比例して統計上でいわれるサンプリング誤差が大きくなるので、留意する必要がある。特に粒子状物質を含む全分析を行う時は、注入前に試水を

また水中の低濃度成分を分析する際、共存塩類を含む時、ゴーストピークを生じ、分析値の正確さが極端に低下することがある。

ゴーストピーク（以後、GPと略記する）は、吸光光度法をFIA法で行う場合に多い。

塩類を含む試水をループ注入すると、サンプルゾーンは前後にキャリア液ではさまれた状態でチューブを流れる。この間サンプルゾーンの両境界面では、サンプルとキャリア（流れの途中で試薬も合流する）間では相互分散するが、流れの終末にあるフローセルに到達した段階でもサンプル中の塩類の濃度勾配が存在する。そのため、境界面では屈折率の差が存在することとなり、光の吸収が記録されることになる。チューブ内を流れるサンプルゾーンの先端は凸形、後端は凹型の状態となっているので、先端面附近がセルを通過する時にはベースライン光より明るくなり、マイナス吸光度が、後端はプラス吸光度がそれぞれGPとして記録されることになる。従って、サンプル中に塩類が含まれる時、目的成分が存在しない時でもGPは記録され、また目的成分が存在している時もGPを加え込んだ吸光度が記録される。塩類濃度が低い時にはそれほどGPの影響は出ないが、高くなるとGPも高くなり、分析値の正確さが悪くなる。

海水あるいは海水を含む水などは、この種のGPを生ずる

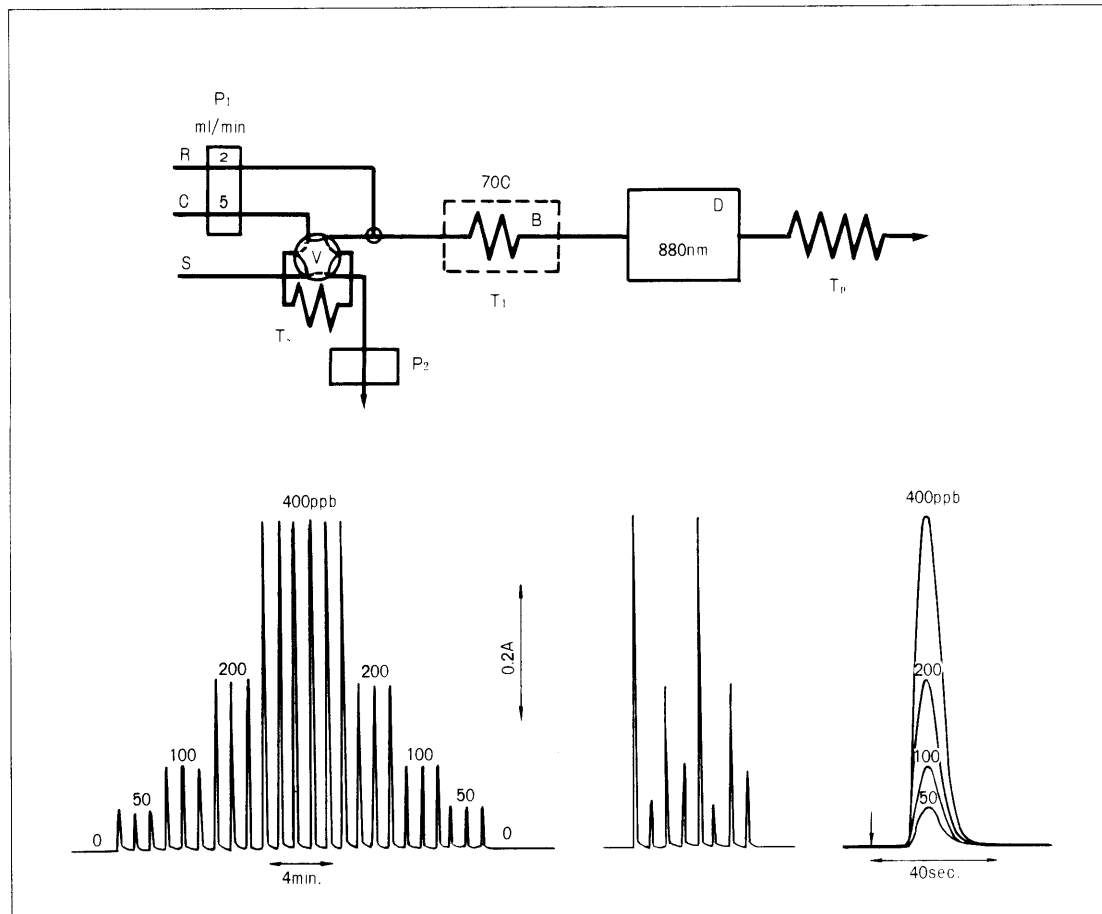


Fig. 1. Analytical flow system
for the flow injection
spectrophotometric
determination of
phosphorus.
C: Carrier solution,
R: Mixed reagent
solution, S: Sample
solution, P₁, P₂: Pump
(C: 5 ml/min, R: 2
ml/min), V: Loop-valve-
injector, T_S: Sample
tube (1 mm × 100 cm),
T: Reaction tube (1 mm
× 100 cm), T_P: Back
pressure tube (0.5 mm
× 200 cm), D: Detector
(2 mm × 5 cm flow cell),
B: Reaction bath (40 °C)

ので注意が必要である。

塩類によるGPはサンプルとキャリア間に塩類の濃度差がある時に生ずるものであるから、この濃度差をなくせばGPは出なくなるはずである。この点を検討した結果、濃度差が $\pm(1 \sim 2\text{g})/1$ 程度であればGPは出現しなくなることが確かめられている。またフローセルの形状を工夫すれば、GPの影響を少なくすることはできるようであるが、完全に解消することは困難と思われる。

5. FIA法による無機栄養塩類の自動分析法

無機栄養塩類のFIA法による分析は、7年間にわたって、河川水、灌漑池水、下水処理場放流水及び地下水をサンプルとして、月1回、約30検体の分析を行ってきた。この経験を通して、分析諸条件等の検討を重ねた結果のものをここに紹介する。

5.1 リン酸性リンの分析

リンモリブデン黄錯体をアンチモンを含むアスコルビン酸で還元して、生ずる青錯体の吸光度を測定する方法をFIA法に適用した。

発色のための試薬組成はつぎの通りである。結晶モリブデン酸アンモニウム0.6g、酒石酸アンチモニルカリウム0.0544g、アスコルビン酸1g、硫酸6.2mlを約400mlの水に溶かし、別に準備したエーロソルOT(和光純薬)1%溶液50mlを加え、さらに水を加えて全容を500mlにする。

分析流路系とこれによる検量線をFig. 1に示す。

この方法による $\text{PO}_4\text{-P}$ の定量下限は5ppbで、400ppbまでは濃度と吸光度の直線性が得られる。また分析の再現精度は、定量下限の5ppbで5.0cv%で、これより濃度が高くなると精度は高くなる。1時間に100試料の分析は容易にできる。

5.2 アンモニア性窒素の分析

インドフェノール青法をFIA法に適用した。試薬組成はつぎの通りである。

フェノール溶液(R_1): リン酸3ナトリウム6g、ヘキサメタリン酸ナトリウム7gを水に溶かし1ℓとした緩衝液を準備する。つぎに、フェノール3.0gとニトロプルシッドナトリウム0.5gを緩衝液に溶かして1ℓにする。海水を分析する場合にはヘキサメタリン酸ナトリウムは1.9gを用いなければならない。

次亜塩素酸溶液(R_2): 水酸化ナトリウム9g、次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素10%)13ml、ヘキサメタリン酸ナトリウム7g(海水分析には19g)を水に溶かして1ℓにする。

$\text{NH}_4\text{-N}$ の分析のための流路系をFig. 2に示す。この方法による定量範囲は5~400ppbで、分析精度は5ppbで6.2cv%、これより高濃度では精度は高くなる。1時間に100検体の分析が容易にできる。

5.3 亜硝酸性窒素の分析

亜硝酸をスルファニルアミドでジアゾ化し、N-(1-ナフチル)-エチレンジアミンでカップリングさせ、生じるアゾ色素の吸光度を測定する方法をFIA法に適用した。

試薬組成はつぎの通りである。

スルファニルアミド溶液(R_1): スルファニルアミド20gを塩酸80mlと水で溶かし、1ℓにする。

N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン溶液(R_2): 0.5gを水

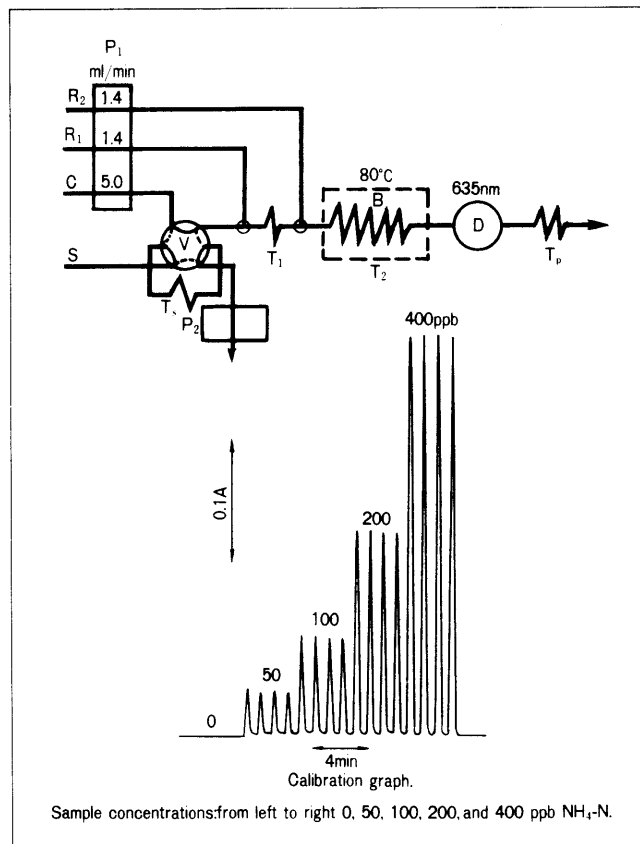


Fig.2. Analytical flow system for the flow injection spectrophotometric determination of ammonium nitrogen. C: Carrier solution. $R_1 = R_2$: Reagent solution. S: Sample solution. $P_1 = P_2$: Peristaltic pump (C: 5.0 ml/min, $R_1 = R_2$: 1.4 ml/min). V: Loop-valve-injection. T_1 : Sample tube (1 mm $\times$ 100 cm), T_2 : Reaction tube (1 mm $\times$ 15 cm), T_2 : Reaction tube (1 mm $\times$ 500 cm). T_p : Back pressure tube (0.5 mm $\times$ 200 cm). D: Detector (2 mm $\times$ 5 cm flow cell). B: Dry reaction bath (80°C).

に溶かして1ℓにした。

$\text{NO}_2\text{-N}$ の分析のための流路系をFig. 3に示す。この方法による定量下限は約1ppbで、再現精度は1cv%以下である。1時間に100検体の分析が容易にできる。

5.4 硝酸性窒素の分析

硝酸性窒素をカドミウム-銅カラムに通し、亜硝酸性窒素とした後、亜硝酸性窒素の分析を行った。発色試薬は亜硝酸性窒素と同じものを使用するが、キャリアー液は塩化アンモニウムの4g/l溶液を使用する。

カドミウム-銅カラムは2 mm $\times$ 30 cmのテフロンチューブに40~60メッシュのカドミウム粒を約20 cmの長さに充填し、これを水平にし、チューブに刺激を与えてカドミウム粒を30 cmの長さに広げ、硫酸銅20g/l溶液を流して調製する。調製後、100ppmの $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液を流してカラムを活性化した。分析流路系はFig. 3のループインジェクターの次にカラムを接続しただけで $\text{NO}_3\text{-N}$ の分析ができる。この方法による定量下限は5ppbで、再現精度は2 cv%以下である。1時間に100検体の分析が容易にできる。

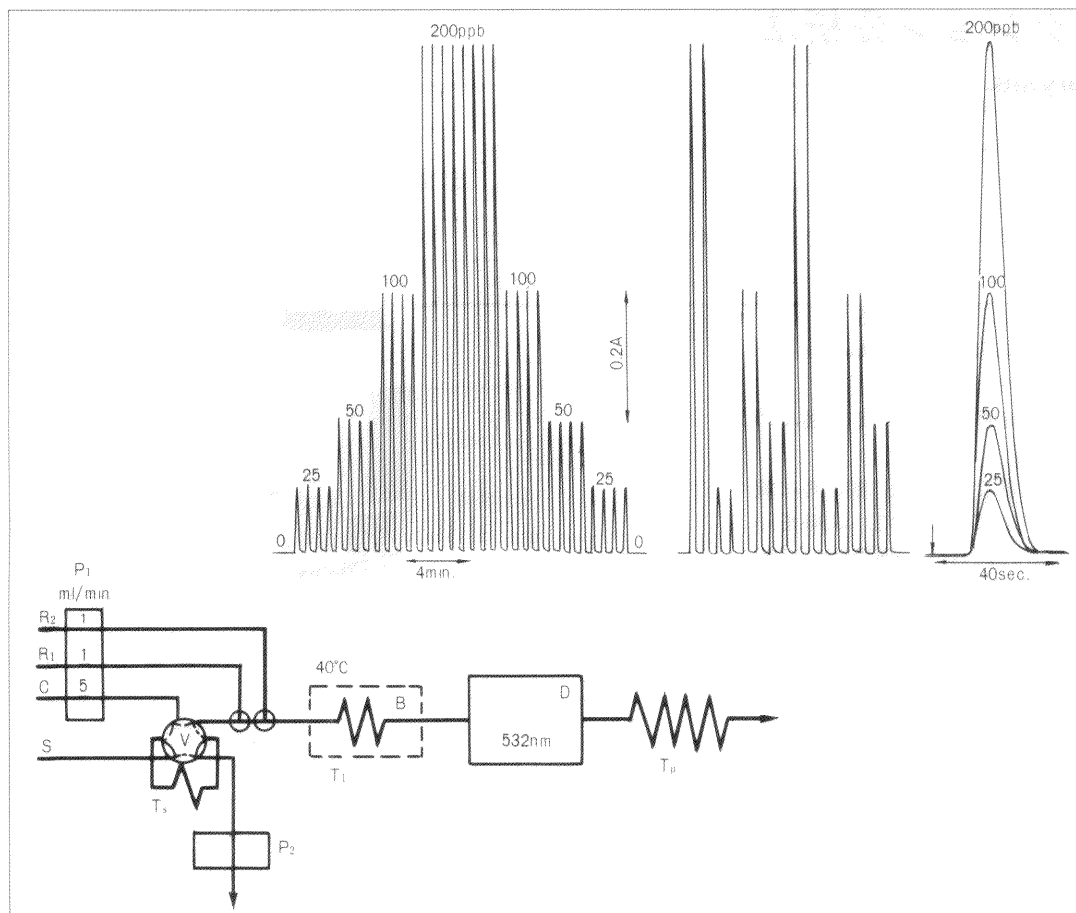
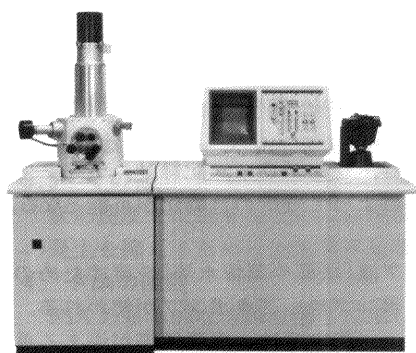


Fig.3. Analytical flow system for the flow injection spectrophotometric determination of nitrite nitrogen. C: Carrier solution, R₁: SA solution, R₂: NNED solution, S: Sample solution, P₁, P₂: Pump (C: 0.5 ml/min, R₁: 1 ml/min, R₂: 1 ml/min), V: Loop valve injector, T_S: Sample tube (1 mm × 50 cm), T₁: Reaction tube (1 mm × 100 cm), T_B: Back pressure tube (0.5 mm × 200 cm), D: Detector (2 mm × 5 cm flow cell), B: Reaction bath (40°C).

Topics

S-530形 日立走査電子顕微鏡



S-510, S-570走査電顕シリーズに、S-530形が加わりました。マイクロコンピュータ制御により、高精度の自動焦点合せ、及び自動画調調整が可能です。更に大形試料室を備えているため、最大6インチの試料まで観察できる汎用形走査電顕です。

また新しい機能として、スプリット撮影を、付属装置として、スーパーユーセントリックの試料微動が開発されて、走査電顕の有用性を余すところなく利用できるようになりました。

■ 特 長

(1) 高い分解能

タングステンフィラメントを用いて50Åの分解能を保証します。

(2) 容易な操作性

コンピュータ制御による自動化システムは操作の容易さばかりでなく、信頼性の高さが保証されています。

(3) 大形試料室と豊富な付属装置

シリーズの全付属装置が使用できま

すから、機能は大幅に拡張されます。

(4) スーパーユーセントリック微動

高倍率で±90°の傾斜が可能であり、試料傾斜による像の移動も極めて少ない、各種の観察に適した特別付属装置です。

(5) スプリット像の撮影

1枚のフィルム上に、二次電子とX線像、またはステレオ像のように、異種像の撮影ができます。

■ 主な仕様

(1) 分解能 50Å

(2) 加速電圧 0.8~25kV 10段切換

(3) 倍率 20~150,000倍

(4) 標準微動 XY移動は夫々80mm, 40mm

(5) 信号検出モード TV, スローキャン, 他。

(6) 像表示CRT 観察用9インチ, 撮影用8インチ

フローインジェクション分析法

Flow Injection Analysis.

黒石 忠文* 打木 英夫* 合田 淳子**
(昭和 58 年 11 月 25 日受理)

1. はじめに

フローインジェクション分析法(以下、FIAと略す。)は、1975年デンマーク工科大学のJ. RužičkaとE.H. Hansenによって提唱された¹⁾新しい連続流れ分析法である。

このFIAの概念を、最も単純な流路で説明すると図1のようになる。

試薬をポンプによって一定の流量で細管内に連続的に流しておく。細管の途中に設けた切換えバルブで、試料を一定量、試薬の流れの中に導入する。試料は、細管内で拡散し、試薬と混合して反応が開始する。反応生成物を検出器で測定する。測定対象や測定法によって、分光光度計や蛍光分光光度計とフローセルを組み合わせる測定ことや、原子吸光光度計、イオン選択性電極等と組み合わせることも可能である。このFIAと従来のバッチ法による分析との一番の違いは、バッチ法では、反応が平衡に達して安定した所で測定するのが常識となっているのに対し、FIAでは平衡に達する前に測定することによって処理能力を向上させていることにある。図2に反応速度曲線に対する測定時間の違いを示す。

また、ビレットやメスフラスコにより秤量や希釈を行う代りに、自動的にポンプで秤量し、流れの中に送り込むことにより時間の節約と省力化ができる。

FIAは、細管(通常は内径0.5mm~1mm程度のテフロンチューブが使用される。)が、ビレットやメスフラスコの代用となり、更に反応容器であり、物質の移送の手段でもあるという分析法である。

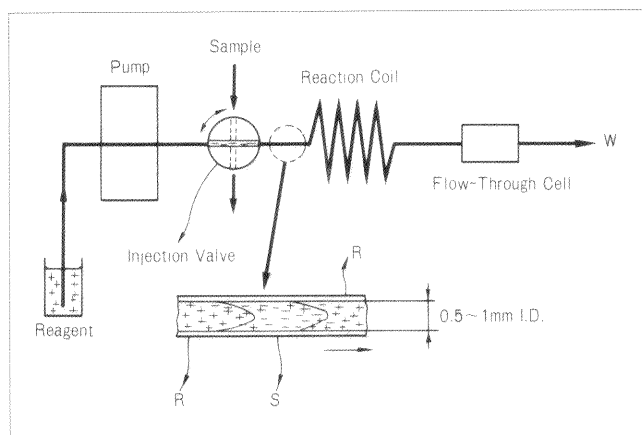
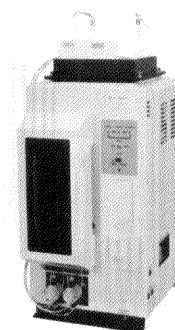


図1 FIAの流路



K-1000形日立フローインジェクション分析装置

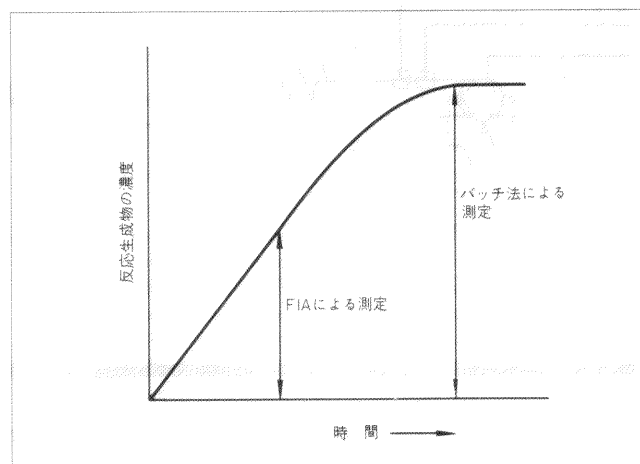


図2 反応速度曲線

2. FIAの位置

FIAがここ数年の間に急速に注目を集めるようになった理由の一つは、実験室、研究室等の日常分析を自動化して省力化をはかるという目的に適していることがわかってきたからである。

自動化を目的とした装置を分類すると、表1のようになる。

FIAと最も類似のContinuous Flow Transferとを更に詳しく比較してみると表2のようになる。

3. FIAの装置について

FIAの装置に必要な基本構成として、メインポンプ、サンプリングポンプ、切換え(Injection)バルブ、接続チューブ等がある。

これらに更に、検出器、サンプラー、記録計、データ処理装置等を加えることによって分析の自動化が可能となる。

3.1 メインポンプ

メイン流路にキャリア液(試薬や蒸留水等)を流すためのポンプで、プランジャポンプやしごきポンプが使われる。

このポンプの性能によって定量性、再現性等が決まる重

* 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

表1 自動化を目的とした分析装置の分類

Discrete方式 (不連続法)	Gravity Transfer	電磁弁の開閉で、試料や試薬を自重で移送する。
	Pneumatic Transfer	自重では、移送速度が遅くコンタミネーションも大きいので、空気圧で移送する。
	Centrifugal Transfer	回転円板の中央部に試料と試薬を置き、遠心力によって外周に向かって移送する。
Flow方式 (連続法)	Flow-through Transfer	河川、湖沼等のpH、水温、溶存酸素等をモニタするもの。
	Continuous Flow Transfer	しごきポンプによって内径3～5mmの比較的太いチューブに試料を入れ、拡散防止に気泡を入れて移送する。
	Flow Injection Transfer	内径0.5～1mmの細いチューブに試料と試薬を流し、そのままフローセルに導き測定する。

表2 FIAとContinuous Flowの比較

方式 項目	FIA	Continuous Flow
処理能力	30～240検体/時	3～20検体/時
測定	平衡に達する前に測定	平衡に達してから測定
試料・試薬消費量	少ない	多い
反応温度	高温にできる	低い
反応速度	加速できる	あまり加速できない
流速の制御	正確に制御できる	あまり正確に制御できない
使用チューブ	細い(0.5～1mm I.D.)	太い(3～5mm I.D.)
移送圧力	高い	低い
流速	速い	遅い
空気による分節	なし	あり
流路	単純	複雑

要なパーツである。混合コイルの加熱が60℃以下であるような場合は、しごきポンプでも使用できるが、信頼性、耐薬品性、保守性等を考慮するとプランジャポンプの方が優れている。

3.2 サンプリングポンプ

切換えバルブのループに試料や試薬を一定量分取するためのポンプで、分析性能とは直接かわりがないので、しごきポンプが多く使われている。一検体毎に手動で、マイクロシリンジ等で注入することも可能であるが、サンプラー等と組み合わせて自動化しようとする場合は、ポンプによるサンプリングが必要となってくる。

3.3 切換えバルブ

試料や試薬の一定量を取り込んだループとメイン流路を接続して、流れに導入するためのロータリーバルブである。

デッドボリウムの少ないほど、ピークのテーリングが少なくなり良いバルブである。

3.4 接続チューブ

メインポンプや切換えバルブ等を接続して流路を構成し、また混合コイル等にも使用する。通常、内径0.5～1mm程度のテフロンチューブが使用される。

3.5 その他

反応速度を促進するためには恒温槽が必要となり、気泡の発生を抑えるために加圧コイル等も必要となってくる。

4. FIAの流路

FIAの基本的な流路は図1に示した通りであるが、この流路では試薬を常に流しているために、試薬の消費量が多

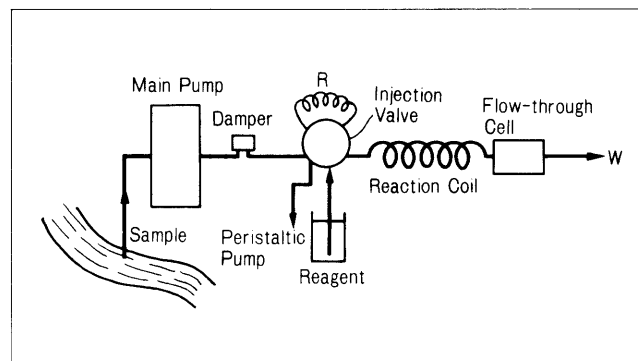


図3 流路図

くなるという欠点がある。また、測定対象によっても流路が異なってくる。これらのことから数多くの流路が考案されているが、基本的な流路は、以下に述べる3種類である。

複雑な流路もこの3種類の流路の組み合わせであり、測定対象によって任意の流路を組むことが可能である。このことから湿式分析のほとんどのものをFIAで置き換えることができると言われている。これがここ数年急速に注目を集めるようになってきたことの大きな理由である。

4.1 シングルチャンネル流路

試料が、上水、ボイラ用水等のように浮遊物や妨害成分が少なく比較的きれいで、しかも多量にある場合は、試料を常に流しておき、必要な時に試薬を試料中に導入して測定することが可能である。図3に流路図を示す。

4.2 マージングゾーン流路

FIAで最も多く利用されている流路である。

試料や試薬の消費量を少なくする目的から考えられた非常に良い流路である。試薬の種類も簡単に増やすことができる。この流路を図4に示す。

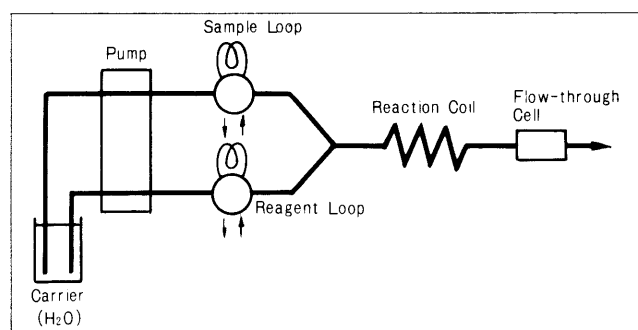


図4 マージングゾーン流路

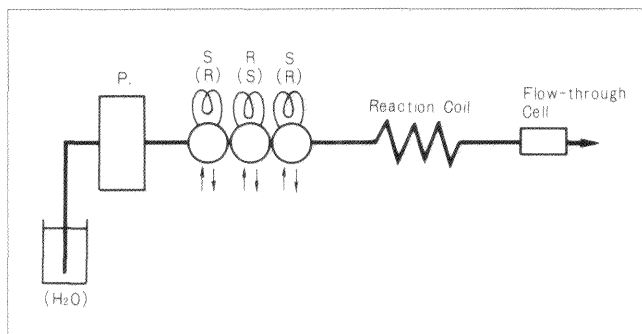


図5 サンドイッチ流路

4.3 サンドイッチ流路

マージングゾーン流路の欠点を解消するために考えられた、日立独自の流路である。流路が単純になり、信頼性、保守性が大幅に向上する。図5に流路を示す。

5. FIAの原理

切換えバルブによって、キャリア流に導入された試料や試薬は、チューブの中を流れる間に分散していく。この分散することによって、試料と試薬が混合し、反応が開始され、測定が可能となる。J. Růžičkaら²⁾は、この分散の程度を3段階に分類し、測定項目や検出器によって最適の分散が得られるように流路を組むことが報告されている。ここでは、分散度Dは次のように定義されている。

$$D = \frac{C_0}{C_{\max.}} = \frac{A_0}{A_{\max.}}$$

ここで C_0 : 注入する試料の初濃度

$C_{\max.}$: 検出器によって測定された試料の濃度のピーク値

A_0 : C_0 の吸光度

$A_{\max.}$: $C_{\max.}$ の吸光度

従って、 $D=1$ では全く分散していないことになり、 $D=2$ では2倍に希釈されたことを意味する。

筆者らは、検出器として分光光度計を使用する場合、食品添加色素を使用して、導入する色素の濃度(吸光度)と分

光光度計によって得られた濃度(吸光度)からこのDを求めている。図6にDを算出する原理図を示す。

$1 \leq D \leq 3$ の小分散では、検出器としては電極が適しており、pHや電導度の測定に用いられる。

$3 < D < 15$ の中分散では分光光度計、蛍光分光光度計や原子吸光分析等に適用でき、分析対象も数多くの応用が考えられる。通常の分析においては、この範囲に入るような流路を構成することが、良い結果をもたらす。

$D > 15$ の大分散での応用としては滴定法への適用が考えられている。

この分散度Dは、キャリアの流速や切換えバルブから検出器までのチューブの長さ、導入する試料や試薬の量(体積)等によって変えることができるので、任意の分散度に設定することができる。

6. FIAの特長と応用分野

(1) 測定に要する時間が短く、多数の試料を短時間で処理することができる。

この特長を生かした応用分野として、ここ数年大きな社会問題となっている湖沼の富栄養化の原因物質であるリン、窒素の分析があげられる。

(2) 測定再現性が極めて優れている。

これは、装置の操作法をマスターすれば、専門の分析技術者でなくても測定が可能となり、農協や農業試験場等で進められている土壌管理に最適である。

(3) 安全性の高い分析装置である。

金属元素の分析は、その検出感度の高いことから現在ではほとんどの場合、原子吸光法が用いられているが、炎を使うこと等から安全性の面で不安があり、夜間の無人運転は困難である。これに対しFIAでは例えばボイラ用水中の鉄や鍍金浴中の添加剤の分析等を連続運転で監視することが可能である。

(4) 安全で清潔な分析装置である。

試料の分取、試薬との反応等が細管中で行なわれることから、空気中からのコンタミネーションや、酸素による反応の妨害等がなく、逆に試料や試薬による実験室の汚染もほとんどなくなる。

(5) 100℃以上の加熱が可能となる。

細管中を、加圧して送液することから、100℃以上の加熱が可能となる。このことから、反応速度を加速して単位時間当りの処理能力を向上させることや、従来のバッチ法では得ることのできない100℃以上の温度での反応が可能であり、新しい知見が得られる可能性がある。

7. 応用例

7.1 亜硝酸イオンの分析

流路を図7に示す。

測定条件

発色法 JIS K0102ナフチルアミン吸光光度法

測定波長 540nm

流量 1ml/min

反応コイル 内径0.5mmテフロンチューブ 2m

反応温度 50℃

試料量 400μl

試薬量 30μl

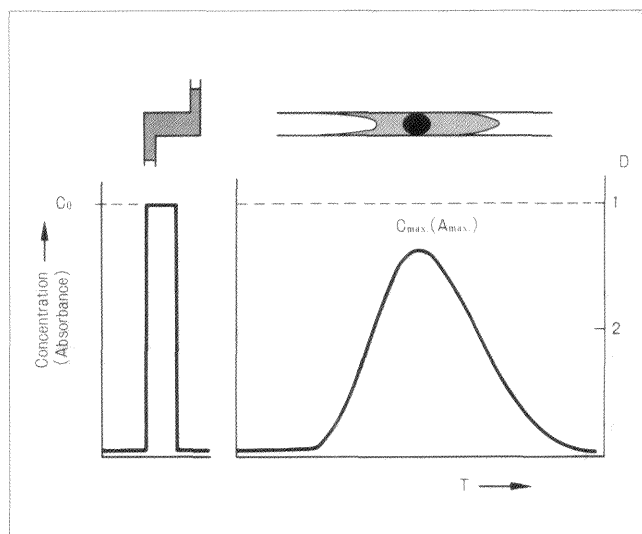


図6 分散度Dの求め方

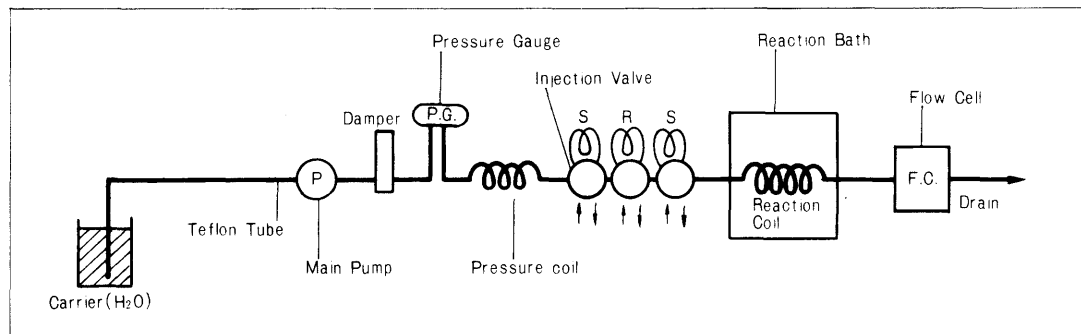


図7 流路図

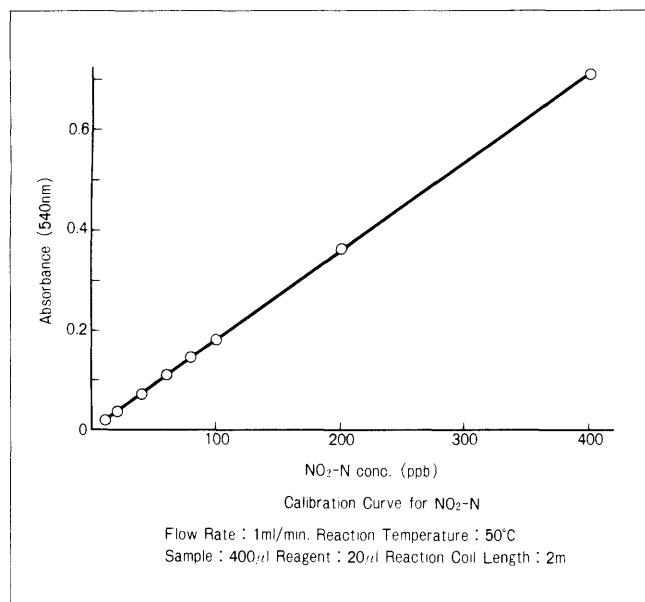


図8 亜硝酸イオンの検量線

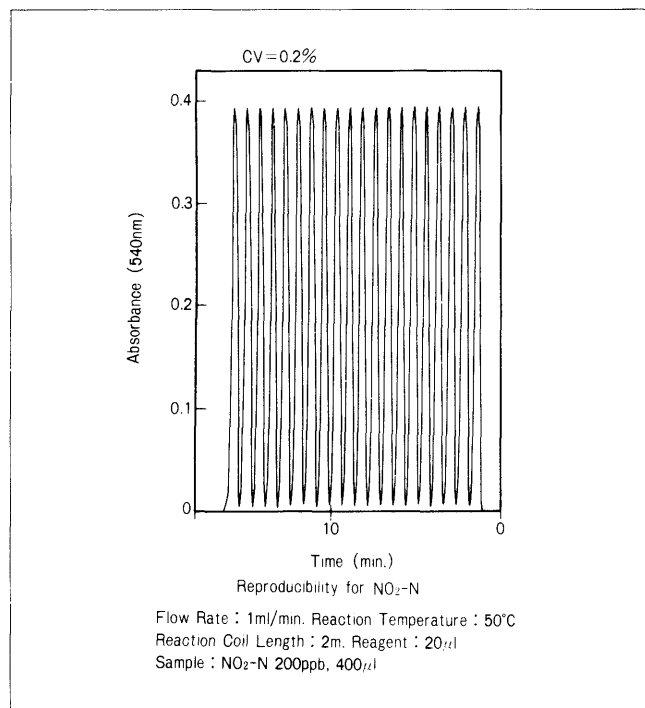


図9 亜硝酸イオンの再現性測定

検量線を図8に示す。
再現性測定例を図9に示す。

7.2 リン酸イオンの分析⁶⁾

流路は図7と同じである。

測定条件

発色法 JIS K0102 モリブデン青
(アスコルビン酸)吸光光度法

測定波長 710nm

流量 1ml/min

反応コイル 内径0.5mmテフロンチューブ 5m

反応温度 60°C

試料量 400μl

試薬量 20μl

検量線を図10に示す。

再現性測定例を図11に示す。

7.3 アンモニウムイオンの分析⁷⁾

流路を図12に示す。

測定条件

発色法 JIS K0102 インドフェノール青吸光光度法

測定波長 630nm

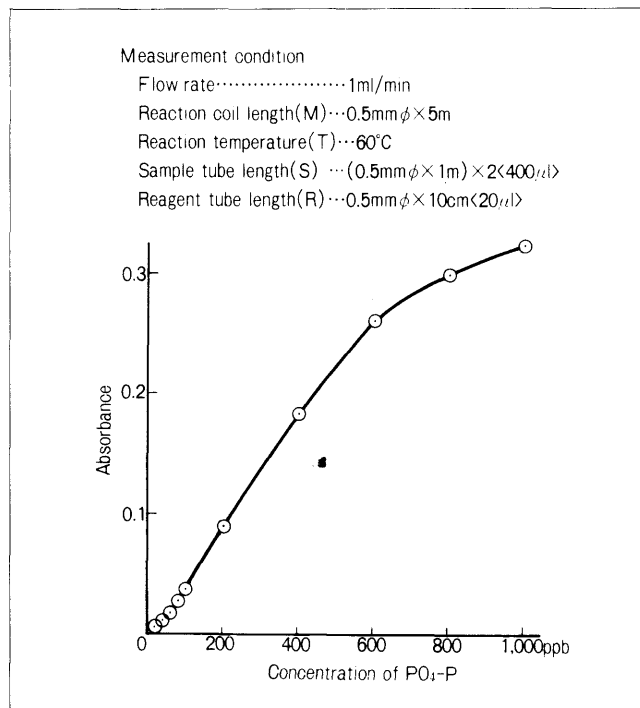


図10 オルトリン酸イオンの検量線

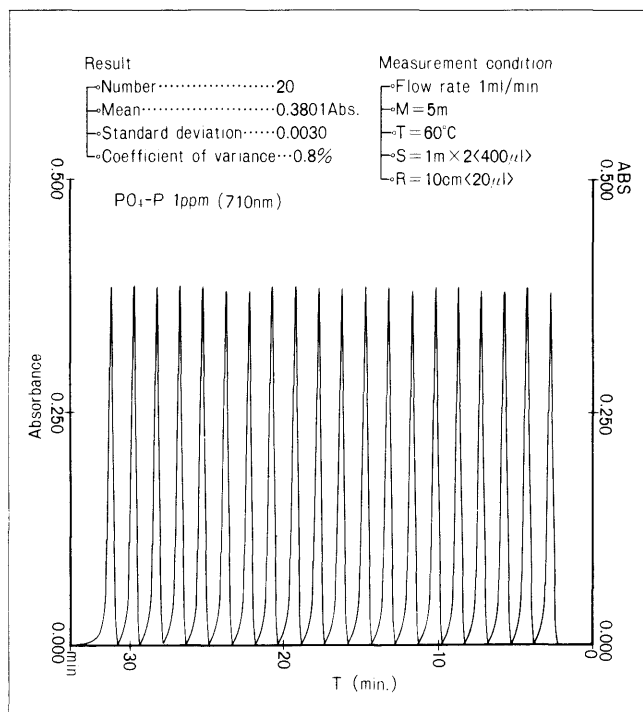


図11 オルトリン酸の再現性測定

流量 1.5ml/min
 反応コイル 内径0.5mmテフロンチューブ 10m
 反応温度 80°C
 試料量 200μl
 試薬量 次亜塩素酸ソーダ200μl
 ナトリウムフェノラート200μl

測定例を図13に、検量線を図14に示す。

7.4 鍍金浴中の添加剤の分析(有機溶媒抽出)⁸⁾

鍍金浴中には、仕上りを良くして品質を向上させることを目的として種々の添加剤が入れられている。

その濃度を監視することが品質管理上重要である。

流路を図15に示す。

測定条件

測定波長 282nm

流量 H₂O 0.5ml/min

クロロホルム 0.5ml/min

抽出コイル 内径0.5mmテフロンチューブ 2mm

試料量 10μl

測定例を図16に示す。

検量線を図17に示す。

再現性測定例を図18に示す。

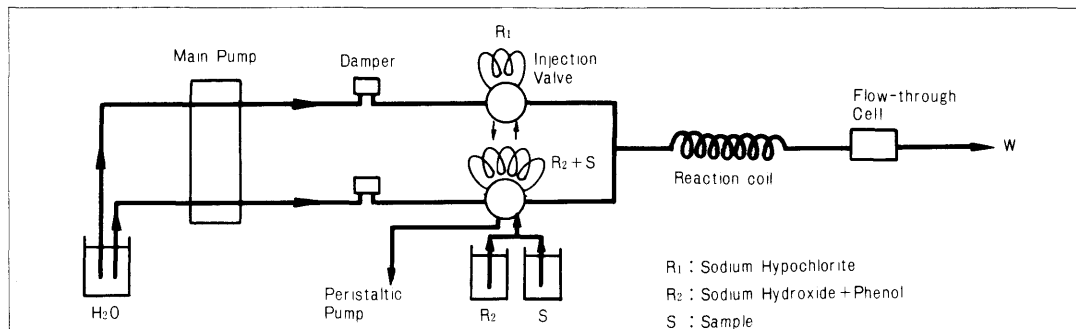


図12 流路図

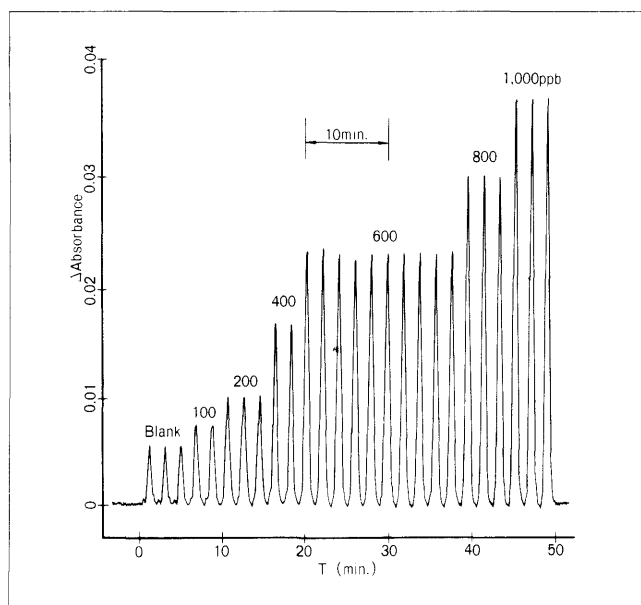


図13 アンモニウムイオンの測定例

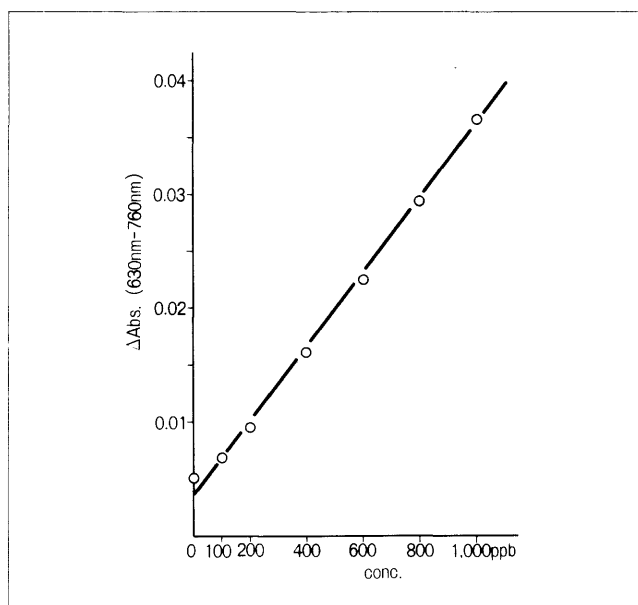


図14 アンモニウムイオンの検量線

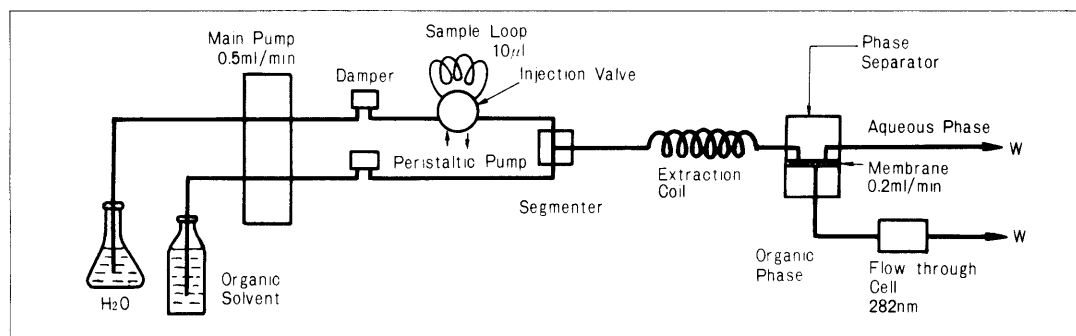


図15 有機溶媒抽出流路図

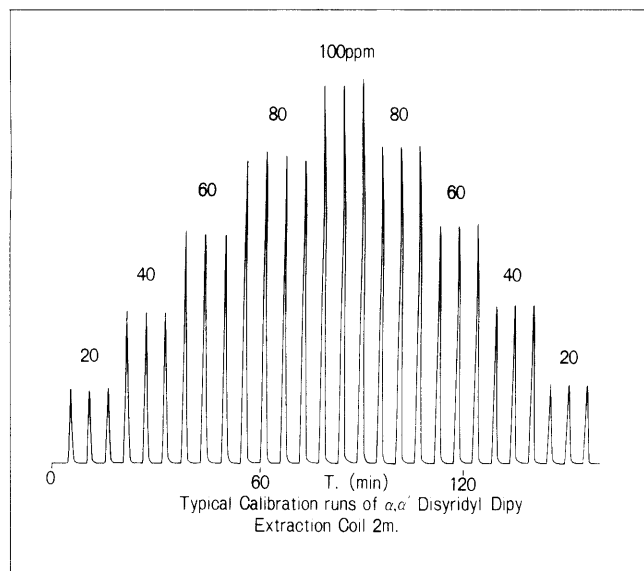


図16 ジピリジルの測定例

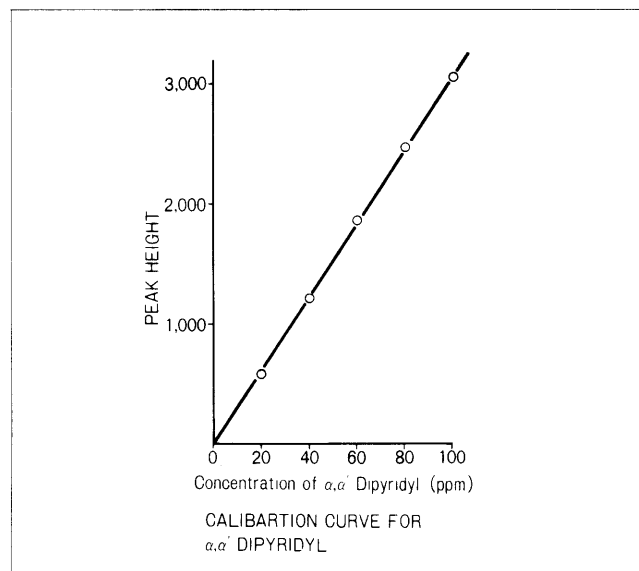


図17 検量線

8. おわりに

以上、FIAの歴史基礎的な事項を、応用例等について述べたが、ここ数年、FIAに関する報告は急速に増加し、その応用分野が拡大している。今後、研究室、実験室の自動化、省力化が急速に進むものと思われる。本稿が多くの分野へのFIAや導入の動機になれば幸いである。

参考文献

- 1) J. Růžička, E.H. Hansen : Anal. Chim. Acta, **78**, 145(1975)
- 2) J. Růžička, E.H. Hansen : CHEMTECH, **9**, 756(1979)
- 3) 与座範政：ぶんせき, **8**, 555(1980)
- 4) 喜納兼勇：ぶんせき, **11**, 785(1981)
- 5) 合田，打木，黒石，保田：第44回分析化学討論会講演要旨集, p.101(1983)
- 6) 大島文男，矢頭智子：日本化学会第40秋季年会講演要旨集, p.1084 (1979)
- 7) 大島文男：福岡教育大学紀要, 第31号, p.57 (1981)
- 8) 黒石，打木，合田，保田：日本分析化学会第32年会講演要旨集, p.900 (1983)

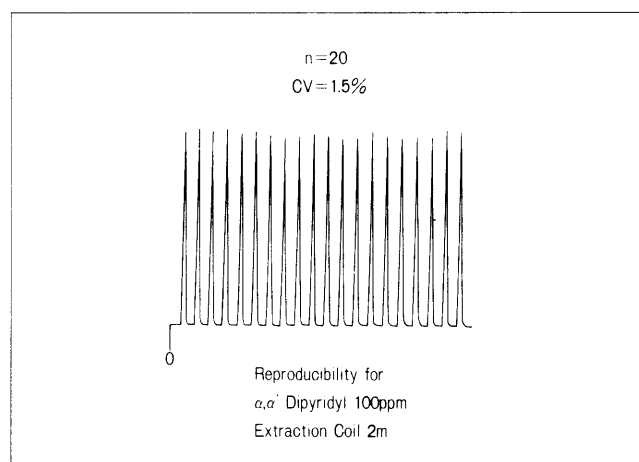


図18 再現性測定

- 9) J. Růžička, E.H. Hansen 共著，石橋信彦，与座範政共訳，フローインジェクション分析法(化学同人)
- 10) 上野景平，喜納兼勇共著，フローインジェクション分析法入門—実験と応用—(講談社サイエンティフィク)

解 説

H-600A 形日立透過形電子顕微鏡

HITACHI Model H-600A Transmission Electron Microscope.

木村 力* 寺門 貞夫* 小林 弘之* 橋本 信義*

(昭和58年11月30日受理)

1. はじめに

最近の透過形電子顕微鏡は高分解能の透過電顕像、走査電子像による形態観察、微小部電子回折による結晶構造解析、あるいはX線元素分析(EDX)、電子線速度分析(EELS)による化学組成の分析などが可能であることから、金属、材料分野の研究にその威力を発揮している。一方、医学、生物分野では、細胞組織の構造、機能の解析、臨床診断への応用、さらには生命工学への展開と多様化し、その研究は細胞レベルから細胞膜レベルへ、形態観察から細胞小器官の形態計測へと高度化している。

H-600A形透過電子顕微鏡(以下、H-600A形)は、このような高度の要求に応じるため、H-600形透過電子顕微鏡の優れた総合分析電子顕微鏡の機能に加えて、新たに医学、生物分野への対応としての機能を持つ高性能透過電子顕微鏡として開発したものである。以下に、本装置の医学、生物分野に対応した主な特長、仕様の概略について述べる。

2. 特 長

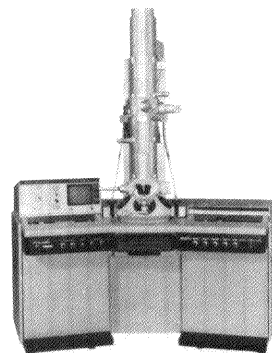
2.1 広視野高分解能—高コントラスト／極低倍—

医学、生物分野では光学顕微鏡との対比を含めて、試料のマクロ的な観察、撮影が極めて重要である。すなわち、組織あるいは細胞の全体像を1枚のフィルムに撮影し、必要に応じて各部分を引き伸ばし写真とするマクロ像の撮影からミクロ像の再現、あるいは各部分を撮影し、組織あるいは細胞の全体像を“つなぎ写真”としてマッピングする、ミクロ像の撮影からマクロ像の構築という方法である。これらを効率的に行うためには、電顕の機能として、低倍率でも高分解能(十数倍に引き伸ばしが可能な)の広視野像を容易に得られることが必要となる。

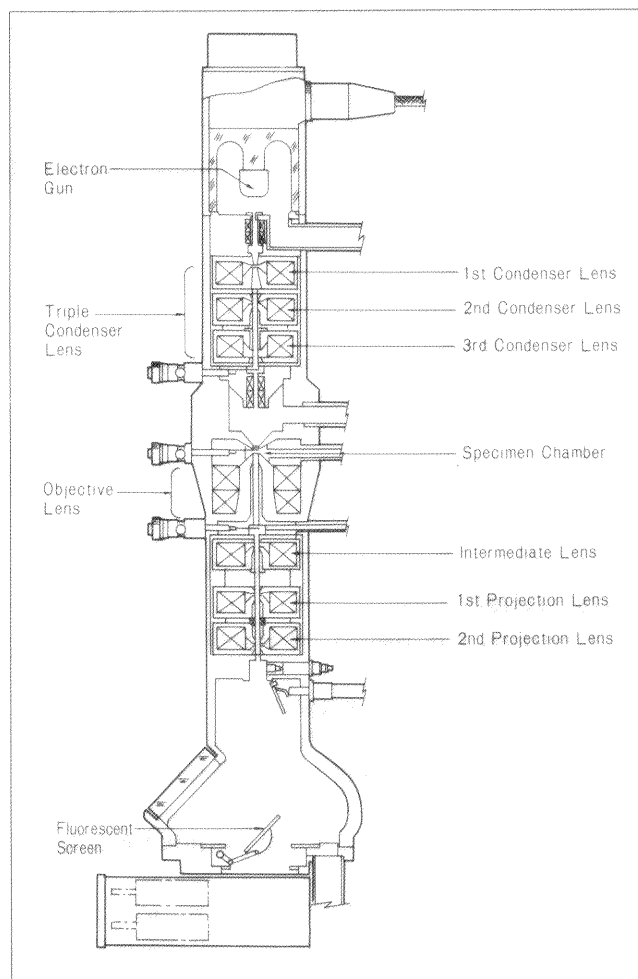
一般の透過電子顕微鏡における高分解能(HR)モードにおける視野径(試料面上)は約 $60\mu\text{m}\phi$ (1000倍におけるフィルム上の視野径にして $60\text{mm}\phi$)であり、また視野径が大きい($1000\mu\text{m}\phi$)低倍(LM)モードでは分解能が低く、上記の方法には充分に対応できない。

H-600A形は、S字収差、周辺ボケを含めて像の歪を最小とした広視野高分解能像が得られる高コントラスト(HC)モードと極低倍(SL)モードを可能とした。

図1にH-600A形トップエントリーのHRモード、HCモード、およびSLモードのレイダイヤグラムと仕様を示す。例えば、試料の大きさ $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ の範囲を通常のフィルム(視野サイズ $90\text{mm}\times 70\text{mm}$)で撮影する場合、視野



H-600A形日立透過形電子顕微鏡



H-600A形日立透過形電子顕微鏡の鏡体断面図

径 $60\mu\text{m}\phi$ のHRモードでは約140枚のフィルムが必要であるのに対し、視野径 $100\mu\text{m}\phi$ のHCモードでは48枚、視野径 $300\mu\text{m}\phi$ のSLモードでは6枚で全範囲を撮影することができる。尚、H-600A形サイドエントリーの場合のSLモード(H-500 1. SL試料ホルダーを使用)は、視野径が $200\mu\text{m}\phi$ (倍率 $300\sim 140,000\times$)であり、12枚で全範囲を撮影することができる(図2)。

また、非晶質がベースとなっている医学、生物試料における電顕像のコントラストは、主として散乱コントラストによるものである。HC/SLモードは長焦点レンズモードで、より鮮明な(コントラストの高い)像を得るのに適している。

それぞれの使用目的に応じて、3つのモードを簡単に使い分けることができる。

2.2 最適な電子線照射-多目的電子銃/三段照射レンズ系-

電顕における電子源は、タングステン(W)・ヘアピン形、ポイント形フィラメントあるいはランタンヘキサボライド(LaB₆)フィラメントがあり、それぞれ輝度、干渉性、エネルギー幅、寿命など特徴を持っており、検鏡の対象、試料などによって使用するフィラメントを使い分けることも重要である。

H-600A形は図3に示すようにセルフバイアス電圧に加え、外部から独立した単独電源でDC0~1300Vを連続的に変えられるバイアス電圧をウェネルトとフィラメントの間に印加する半固定バイアス(SEMI-SELF)方式の電子銃である。これによりビーム電流の微調整ができ、すべてのフィラメントが理想的な状態で使用できる多目的電子銃となっている。

試料照射角、照射面積、試料電流などを、あらゆるモードに対して最適な状態に制御できるようH-600Aでは三段照射レンズ系を採用している。図4に示すように、透過電顕では第1コンデンサーレンズと第3コンデンサーレンズを使用し、スポットサイズを $0.2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ を得ている。また、超高分散の電子回折では第2コンデンサーレンズを使用し、三段照射レンズ系として $0.1\mu\text{m}$ までスポット径を絞り分解能指数を向上させている。また、走査電子像(SEM,

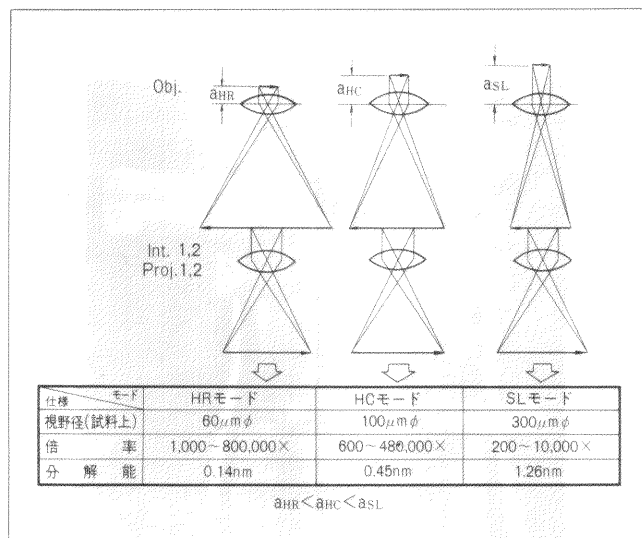


図1 H-600A形トップエントリーのレイダグラムと仕様

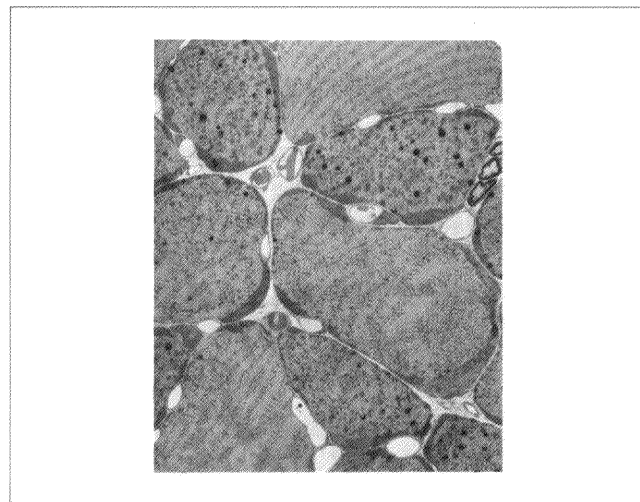


図2 極低倍(SL)モードの撮影例
直接倍率：500倍(試料：マウスの筋肉切片)

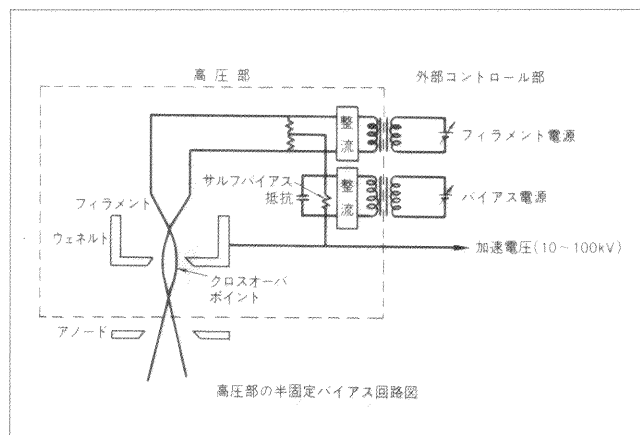


図3 半固定バイアス回路図

STEM) EDX. EELS の場合は対物レンズの強励磁化による前磁場により、更に電子線を収束し最小スポット径を $15\text{\AA}$ までにすることができる。

2.3 試料損傷防止——ロードーズ/ミニマムドーズ

H-600A形の照射系はロードーズ(LOW DOSE)と呼ばれる試料損傷防止機能が標準装備となっている。ある決められた値以上のビームを試料に当てないように、ビームスポット径をあらかじめプリセットできるので、強い電子線照射で変化あるいは損傷を起こしてしまう試料に対して有効である。

ロードーズモードには、LD-1, LD-2の2つがあり、LD-1はビームスポット径のプリセットを工場で設定してあるが、LD-2では、オペレータが蛍光板上の像の明るさを見ながら、また試料電流計やファラデーケージの指示を見ながら、データーセットキーを使用して任意に設定できる。

像の観察、撮影までの検鏡時に電子線照射を出来るだけ少なくする撮影法をミニマムドーズ(MINIMUM DOSE)法と呼んでいる。すなわち、図5に示すように、撮影視野外の微小部分で焦点を合わせ露出時間のみ撮影視野に電子線を照射する方法である。

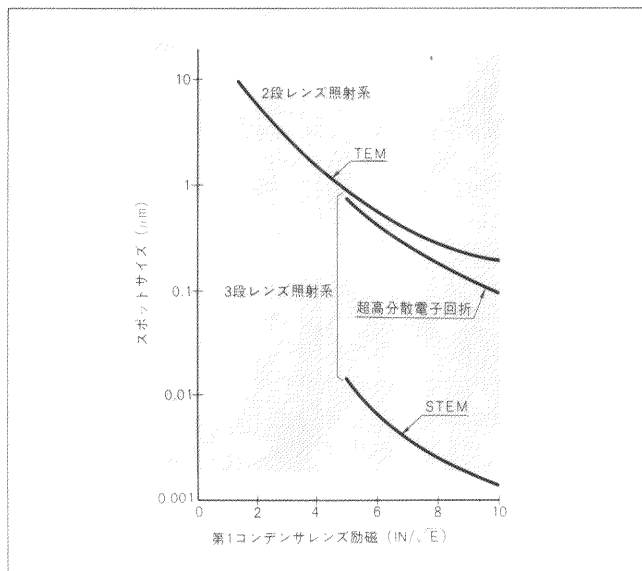


図4 照射系の励磁特性

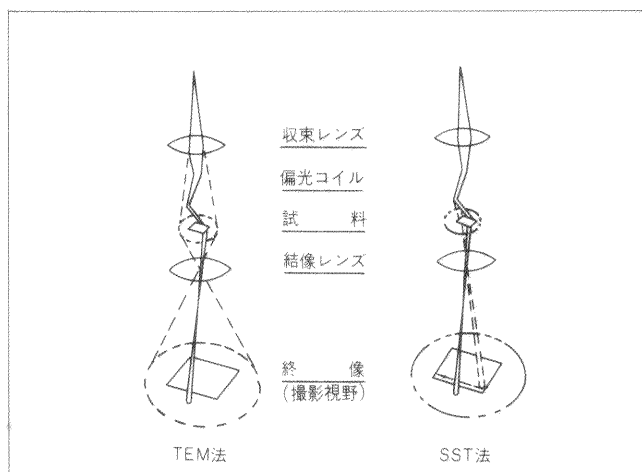


図5 ミニマムロードズ法の概略図

H-600A形は、原理的に最も試料損傷の少ない SST (スポットスキャン TEM) 法が可能 (オプション) である。また、SST法と組合せた TEM法も可能 (特注) である。

2.4 試料汚染防止-超高真空鏡体構造/独立 2 系統排気系-

電顕像を観察する際、電子線が当たった部分が次第に暗くなったり、粒径が大きくなったりする試料汚染 (beam-induced specimen contamination), いわゆるコンタミネーション現象がある。

コンタミネーションができる原因として、残留ガス中のハイドロカーボン分子が試料表面に衝突し、そこである時間滞在している間にビームの電子と衝突して生ずることがよくいわれている。

したがって、電子線密度あるいは試料温度などによってもコンタミネーションが左右されるが基本的にはハイドロカーボンの分圧を極力小さくすることと、ハイドロカーボンの吸着分子が表面拡散によって照射部分にこないことが必要であり、このため清浄な高真空が得られる鏡体及び真空系が望ましい。

H-600A形は、従来、そのアウトガス源であったものを出来るだけ真空内に置かないよう、照射系、結像系に超高真空処理を施したライナーチューブ (薄肉 SUS パイプ) を貫通させ、その中だけを超高真空としてビームが通る超高真空鏡体構造とした。

また、フィルムからのアウトガスが試料汚染源とならないように鏡体とカメラ室、観察室を 1mmφと 6mmφの絞りによって分離し、独立の排気系で差動排気を行うようにした。鏡体排気系は水冷パッフル付の油拡散ポンプ (非ハイドロカーボン系でバックストリームの少ないオイルを使用) および試料室排気部コールドトラップの構成として鏡体内のバックストリームを最小とする独立 2 系統排気系とした。さらに、試料近傍のコールドフィンガー方式のコンタミ防止装置によって 10^{-7} Torr オーダーの清浄な高真空を得ており、コンタミネーションが極めて少ない。

2.5 試料の迅速な処理-多数個撮り/35mm ロールフィルム-

医学、生物分野では連続切片試料の観察、撮影など試料の迅速な処理が要求されている。

H-600A形トップエントリーの試料室は、図 6 に示すように試料が 6 個装填できる 6 個取りマガジンが装備されており、試料ホルダーは空気圧駆動により往復と回転動作を自動的に行うニューマチックアシスト方式を採用している。試料ステージへの脱着 (誤操作防止付の試料上下機構の駆動) は、ツマミの半回転操作で簡単に行える。

尚、H-600A形サイドエントリーでは、同時に 2 個の試料装填ができる 2 個撮りホルダー (H-500 1M、オプション) が用意されている。

H-600A形は完全自動の 35mm ロールフィルムカメラ装置 (オプション) が装着できる。図 7 に示すように、第 2 投射レンズの下部に空気圧駆動によって自動的に光軸上に着脱でき、同時にフィルム送りができる 35mm ロールフィルムカメラである。

ボタンスイッチで標準装備のカットフィルムカメラ装置との共用撮影も可能であり、かつ撮影視野の拡張 (約 1.3 倍) などの特長を持っており迅速な多数枚撮り、経済性など極めて有用である。

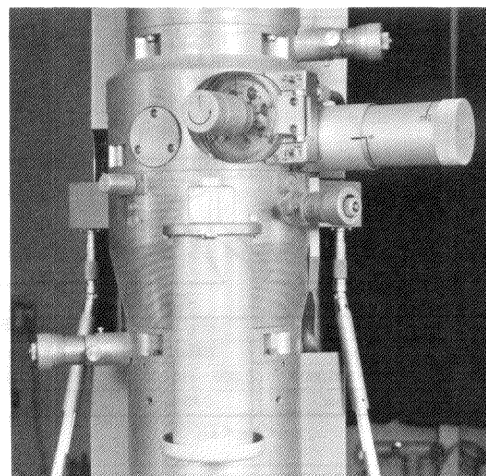


図6 自動化されたトップエントリー試料室

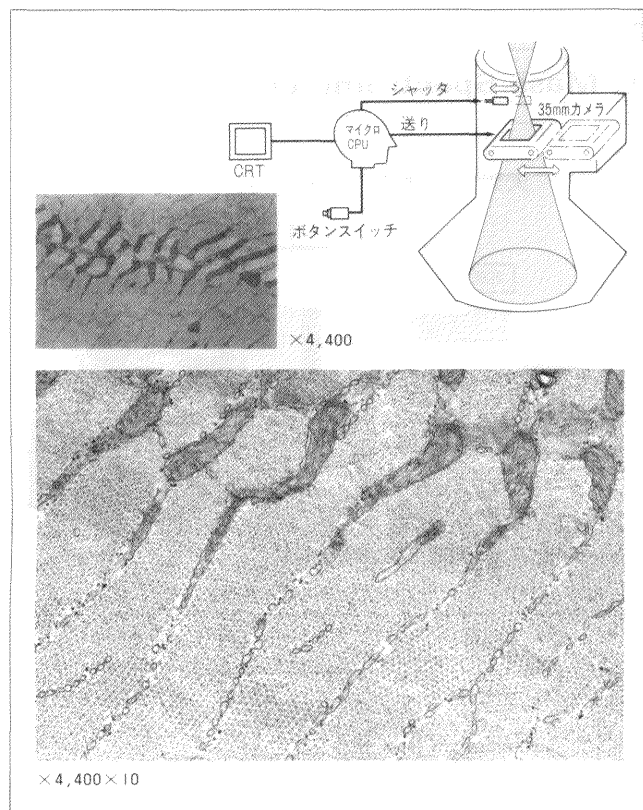


図7 35mmロールフィルムカメラと撮影例

2.6 簡易操作と高稼働—機能的なCPU制御/高稼働—

高性能、多機能化を追求していくと照射/結像レンズ系とも、そのレンズ段数が増え、かつ複合的なその組合せが必要となり操作が複雑になる。H-600A形は、これらの高性能、多機能をより高度に、より効果的に発揮させるため、

すなわち、装置と人間のInterfaceとしての機能的なCPU制御を図った。

見やすい集中表示(CRTの配置、大きな文字)、選択できるパラメータ(ワブラー周波数、オペレーターコードなど)、熟練を越えた機能(スルーフォーカス、オプティマムフォーカスなど)そして分析機能への拡張(各種モード、付属装置の本体制御)など、日常の観察、撮影に便利な機能、操作をCPU制御によって容易にできるようにした。

また厳しい環境条件をも考慮し、各種の安全保護装置を含めた高信頼性設計を徹底し、高稼働の装置として開発したものである。

3. 仕様

- | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|----------|----------------|----------|----------|-------------|--------------|------------|-------------|----------|----------------|
| (1) 分解能 | 0.14nm (格子像), 0.35nm (点像) | | | | | | | | | | |
| (2) 加速電圧 | (10) 25, 50, 75, 100kV | | | | | | | | | | |
| (3) 倍率 | <table border="0"> <tbody> <tr> <td>高分解能(HR)</td> <td>1,000~800,000×</td> </tr> <tr> <td>低倍(LM)</td> <td>100~500×</td> </tr> <tr> <td>高コントラスト(HC)</td> <td>600~480,000×</td> </tr> <tr> <td>広視野極低倍(SL)</td> <td>100~10,000×</td> </tr> <tr> <td>制限視野(SA)</td> <td>5,000~200,000×</td> </tr> </tbody> </table> | 高分解能(HR) | 1,000~800,000× | 低倍(LM) | 100~500× | 高コントラスト(HC) | 600~480,000× | 広視野極低倍(SL) | 100~10,000× | 制限視野(SA) | 5,000~200,000× |
| 高分解能(HR) | 1,000~800,000× | | | | | | | | | | |
| 低倍(LM) | 100~500× | | | | | | | | | | |
| 高コントラスト(HC) | 600~480,000× | | | | | | | | | | |
| 広視野極低倍(SL) | 100~10,000× | | | | | | | | | | |
| 制限視野(SA) | 5,000~200,000× | | | | | | | | | | |
| (4) 電子回折 | <table border="0"> <tbody> <tr> <td>制限視野カメラ長</td> <td>100~800mm</td> </tr> <tr> <td>超高分散カメラ長</td> <td>10~100m</td> </tr> <tr> <td>高分解能カメラ長</td> <td>335mm(オプション)</td> </tr> </tbody> </table> | 制限視野カメラ長 | 100~800mm | 超高分散カメラ長 | 10~100m | 高分解能カメラ長 | 335mm(オプション) | | | | |
| 制限視野カメラ長 | 100~800mm | | | | | | | | | | |
| 超高分散カメラ長 | 10~100m | | | | | | | | | | |
| 高分解能カメラ長 | 335mm(オプション) | | | | | | | | | | |
| (5) 真空度 | 10^{-7} Torr | | | | | | | | | | |

4. まとめ

以上、H-600A形の主な特長、仕様について記述したが、各部の特性に関しては稿を改めて報告する。

電子顕微鏡はほかに類をみない高分解能で試料を観察でき、さらに微小部構造解析ができることから広い分野に使用されその威力を発揮してきた。今回は新たに加えた医学、生物分野への対応としての諸機能が研究者各位にお役にたてば幸いである。

Topics

日本電子顕微鏡学会 秋のシンポジウム 開かる

去る10月7日、8日の両日、松本市厚生文化会館において、第29回シンポジウムが開かれました(実行委員長 信州大学医学部 永田哲士教授)。

今回のテーマは「200kV TEM」(加速電圧200kVの透過電子顕微鏡)とし、生物、非生物における200kV TEMの利用状況、有用性、問題点などについて、約30人のシンポジストの報告と討論が行われました(参加者 約230人)。

日立製作所によって開発された、コンパクト形多段加速電子銃によるH-800形200kV電子顕微鏡が、200kVの高い透過力を一般の研究室で容易に利用できるという時代をもたらし、急速な普及が進みつつある昨今にあって、時宜を得た興味あるテーマということが出来ます。

金属、無機、有機などの非生物分野においては、透過力、回折、可渉性などが解像力の優位をもたらし、厚さの関与する現象に対する研究範囲の拡大、X線エネルギー分析、電子線エネルギーロス分析における精度の向上、物質によっておこる電子ビーム損傷の低下をもたらすなど、多くの有利さが報告されました。

また、生物分野においても、厚い試料の観察が、細胞や組織の立体構造の

解明に有力な方法であること、特に、細胞内小器官の微細構造が200kVの透過力の範囲に包含されることから、今後の興味ある研究手段となることが予想されます。

また、コントラストの強いフリーズレプリカ、重い染色剤を透過させるネガティブ染色などの材料についても有利さが述べられる一方、一般的な薄い切片では、コントラストの低下など、像質の問題を生ずるとの報告もいくつか示されました。

今後の課題として、200kVが有利な研究テーマの検討や整理、200kV観察に適した試料技術の開発など、問題点を解決し、有利な点を十分に評価して伸ばす、という方向づけによって関心と利用の高まりが期待されます。

(渡部忠雄 記)

M-80B形日立二重収束GC質量分析計

HITACHI Model M-80B Double Focusing GC Mass Spectrometer.

中川 勝博* 皆川 則子* 加山 文規* 矢野 正義* 小室 文男* 高橋 貞夫*

(昭和58年12月15日受理)

1. はじめに

日立製作所では、数十年の質量分析計製作の実績をもとに、マイクロコンピュータ内蔵汎用高性能質量分析計として、M-80シリーズ二重収束質量分析計を販売してきたが、得られたデータのコンピュータ処理については、附属装置であるM-003形データ処理装置によって独自に行ってきた。一方、質量分析計の応用分野の拡大・測定分析法の急速な進歩は、測定操作の複雑化を余儀なくすると共に、得られるデータ量の膨大化をもたらしている。しかも、医学・薬学、生化学分野等での高度な研究内容に伴い、測定結果の高精度化、高再現性、高安定性が、純研究分野のみならずルーチン分析分野でも要求されている。

このような市場の背景を踏まえ、従来附属装置であったデータ処理システムを制御装置内に内蔵化させ、測定操作からデータ出力までの仕事を、一貫した流れの中で効率良く処理可能とし、トータルシステムとしてより一層完成されたM-80B形二重収束GC質量分析計を製品化した。ここでは主に、制御・データ処理システムについて紹介する。

2. システムの概要

図1に本システムの構成図を示す。中央制御CPUとしてE-600、メインメモリ64KB、外部記憶装置として48MBのウインチェスタタイプ(密閉型)磁気ディスク、24MBの $\frac{1}{4}$ インチカセットMTを備え、加えて、CRT、Printer等の制御を行う入出力制御CPU、データ収集のみを高速で行い、ピーク判定機能を持ったデータ収集専用CPU、FD (Field Desorption)測定、DI(Direct Inlet)測定等の質量分析計関係の制御を行うMS制御CPUを備えた機能分散型のシステム構成となっている。

3. システムの特長

(1) 操作性

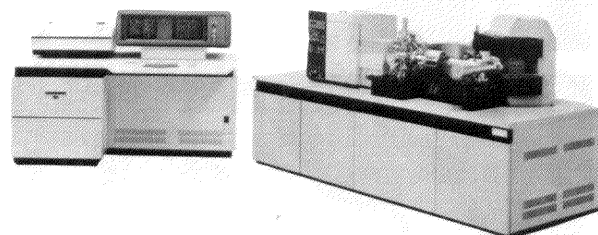
質量分析計の制御と取得データの処理が、同一操作パネルから2台のCRTと専用ファンクションキー、カーソルキーを駆使し、効率良く行える。

(2) 分散型システム

中央にシステムを統括するCPUを置き、周辺にデータ収集専用CPU、MS制御CPU、入出力制御CPUを配し、質量分析計の制御、データ収集、データの演算等の処理、処理結果の出力など、最大4ヶの処理を同時に実行できる機能分散型システムである。

(3) 信頼性

外部記憶装置の中で、システムの中核となる磁気ディスクについては、特に信頼性を要求される。そこで、防塵処



M-80B形日立二重収束GC質量分析計

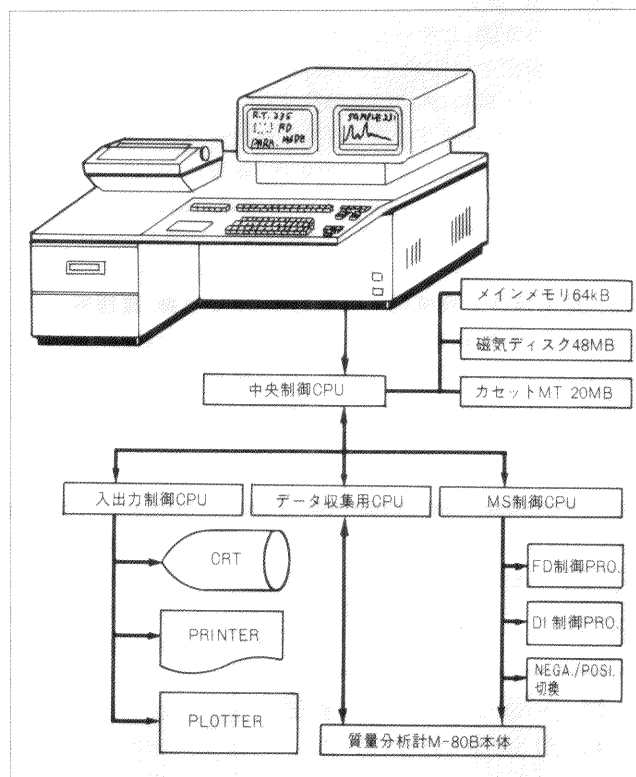


図1 システムの構成

理が徹底され、信頼性の高い、日立製ウインチェスタタイプ(密閉型)の磁気ディスクを採用した。

記憶容量48MBを有し、さらに、フリーパーティション方式の採用により、データ検索用リファレンスデータが、最大50,000スペクトル収納可能となった。

4. ソフトウェアの構成

図2にソフトウェアの構成を示す。システム全体の電源が投入されると、自動的にBOOT STRAPが起動され(オートスタート機能)、NIPと呼ばれる初期プログラムの呼出し、及びそのプログラム自体による基本システムの自己診

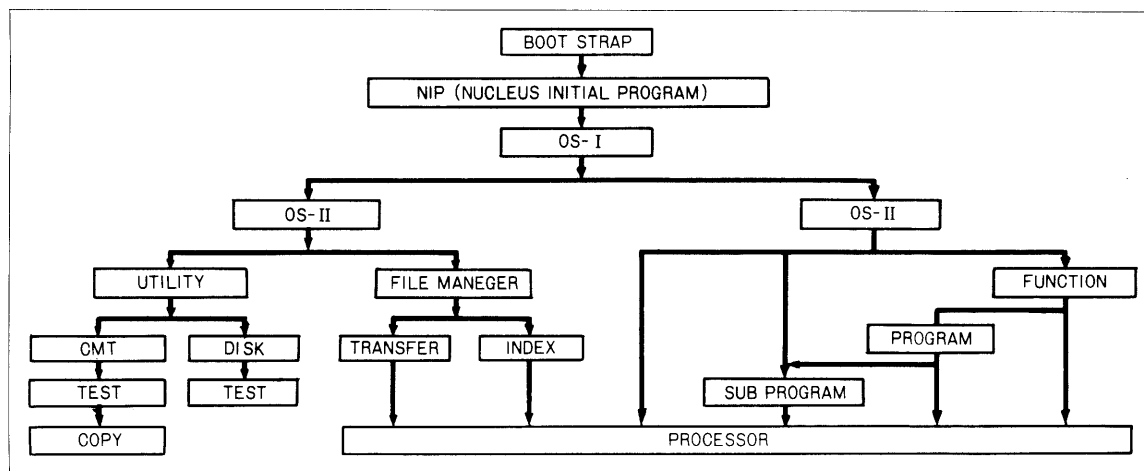


図2 SOFTWARE 構成図

断を行った後、OS-Iのもとで、それぞれの機能に応じたOSを呼出し、与えられた機能を果たす。図2に示すように、システムは、大きく3つに分けることができる。第1は、OS-IIIのもとで制御されるマシシステムのプログラムであり、このシステムは、さらにFUNCTION, PROGRAM, SUB PROGRAMに分けられるが、これらは全て、PROCESSORと呼ばれる機能単位の組合せで構築される。第2は、OS-IIのもとで制御されるFILE MANAGERであり、磁気ディスクとカセットMT間における各種データ(収集データ、検索データ等)の転送や、ファイル編集、更にそれらのインデックス出力などの管理を行う。第3は、第2と同じよ

うにOS-IIのもとで制御されるUTILITYで、カセットMT、ディスクに関するメンテナンスプログラム、及びカセットMTのコピープログラムから構成される。

5. ソフトウェアの特長

- (1) ファームウェア化されたBOOT STRAP(起動プログラム)の採用により、煩わしい起動操作を省き完全自動スタートシステムを実現した。
- (2) CRT対話とFUNCTIONキーの組合せで、誰もが簡単な操作で、システムの持つ能力を自由に最大限引出すことを可能とした。
- (3) ユーザ固有のプログラムを容易にユーザ自身により作

Topics

第19回応用スペクトロメトリー東京討論会

上記東京討論会が11月19日から21日に開催され、新しい成果を残して終了した。ただ残念だったのは、初めて日時、場所とも分析機器展と別々に開催され、発表と成果を同時に見られなかったことだった。討論主題は“表面のキャラクタリゼーションとスペクトロメトリー”と簡明な内容になり、わかりやすい内容を示した。本討論会の主題は第1回がスペクトル強度、第2回が光源であったように、機器分析の基本に関係するものだった。しかし、公害関係で分析値の社会性が問題にされ始めるにつれ、分析化学も社会科学の中で考えねばならなくなり、“社会的二

ーズとスペクトロメトリー”というような主題のもとに討論会が開催されていた。今回は日本の成長産業であるマイクロエレクトロニクスをささえる表面分析に焦点がしぼられた。従って、特別討論も大西孝治氏による“振動分光法による固体表面の研究”, 山田晴可氏の“表面吸着種の異常ラマン散乱とその応用”, 嵐田耕三氏の“表面分析法の応用”, 黒崎和夫氏の“高分子表面はここまでわかるようになった”, 松田武久氏の“人工臓器の表面”という演題で発表が行われ、多くの感銘を与えた。登録人員も397名で前回の464名には及ばなかったものの、最悪の条件での開催だったことを考えれば盛会だったと言える。

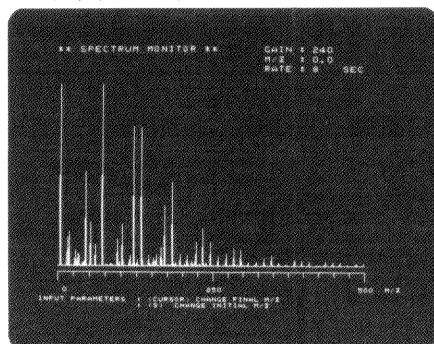
発表内容を大別すると吸光光度、原子吸光が16件、赤外14件、液体クロマトグラフィー10件、IMA, ESCAなど8件で合計81件だった。当社も原子吸光、IMAなど13件の発表をした。興味ある動向は、赤外についてみれば直接

比測光ができるようになり、定量分析が進歩した。またFT/IRによる表面分析も盛んだった。プラズマ発光分析では、波長掃引法による多元素分析が焦点的になった。表面分析ではIMA, EPMAによる局所分析、レーザーラマン法による有機物の分析に興味がいぼられた。このほか、液体クロマトグラフでは、新しい多波長検知器、けい光検知器など世界のトップレベルの機器の発表、紫外域での反射スペクトル測定による光学素材の分析が注目を引いた。生物化学の関係の中で、測光手段としてけい光(偏光)を用いた細菌の分類、計数が将来の一つの胎動を感じさせた。

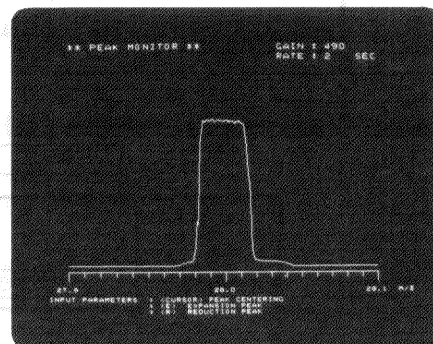
パネル討論は“表面の分析に有効な方法とは”という題で議論が進められ、赤外のATRの高感度な測定法、ラマン分光の有用さなどが示された。特に日本の成長産業である自動車、半導体などに関係する分析技術の苦労話は人々に多大の感銘を与えた。

(保田和雄 記)

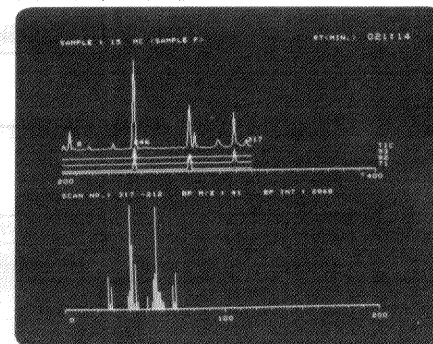
スペクトラムモニタ



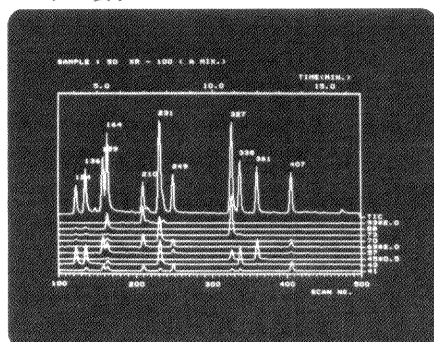
ピークモニタ



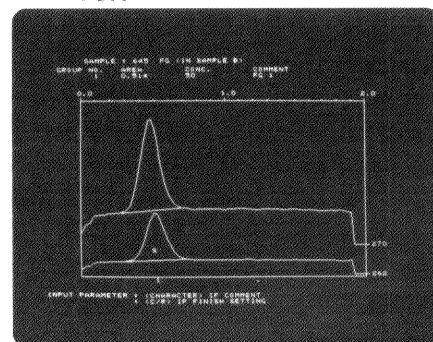
リアルタイムモニタ



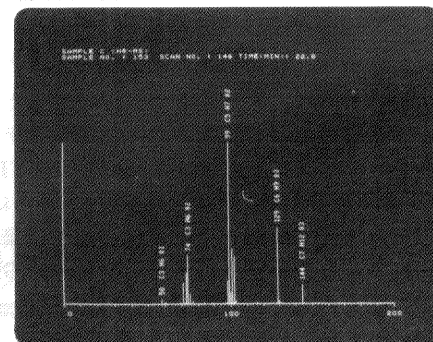
マスクロ表示



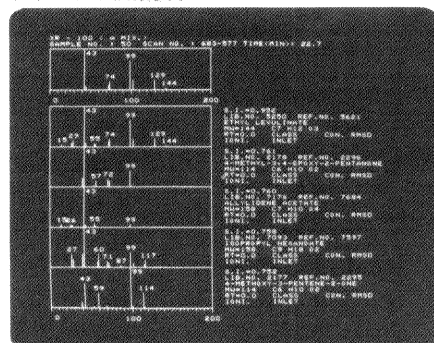
マスフラ表示



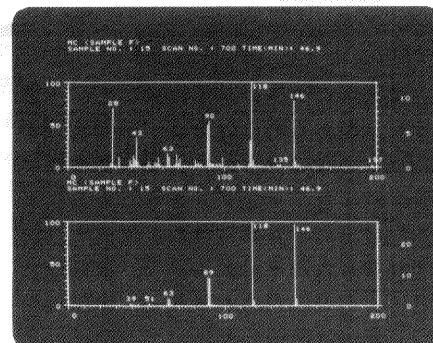
精密質量表示



ライブラリ検索表示



スペクトラムエンハンスメント表示



三次元表示

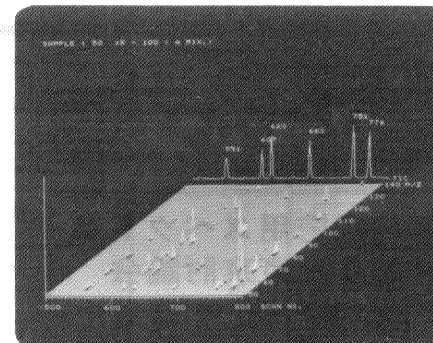


図3 CRT表示例

成可能である。図2に示すように、大きな機能を持つFUNCTION、PROGRAM等は、全てPROCESSORと呼ばれる機能単位の組合せで構築されている。このPROCESSORをユーザ自身が自由に組合せ、SUB PROGRAMとすることにより、ユーザ固有の一貫した処理の流れを実行することができる。

(4) USER'S FUNCTION の採用

前項(3)で作成したSUB PROGRAMをユーザ固有のFUNCTIONに登録することにより、1つのキー操作でユーザプログラムを起動させることができる。

6. 応用測定例

図3に応用測定したデータのCRT表示例を示す。

7. おわりに

以上、M-80B形の制御・データ処理システムのおもな機能、性能について述べた。質量分析計本体は、すでに好評を戴いているM-80A形と同じであるが、データ処理機能が内蔵されたことにより、むだな操作を必要とせず、測定から出力まで一貫して行うことができる。今後、更にソフトプログラムを充実させ、一層の活用幅を拡大強化する計画である。

270-50形 日立赤外分光光度計

HITACHI Model 270-50 Infrared Spectrophotometer.

松井 繁* 桑名 勉**

(昭和59年1月11日受理)

1. はじめに

日立では、1982年に $4000\sim400\text{cm}^{-1}$ 間を測定する270-30形赤外分光光度計を発表した。270-30形は、コンピュータによる演算処理技術を十分に活用して、赤外分光では困難とされていた直接比法を導入して測光正確さの向上を図り、さらにCRTとグラフィックプリンタを搭載し、数々の演算機能を加えた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赤外分光光度計である。此の度、開発した270-50形赤外分光光度計は、この270-30形の機能に加え新たに測定範囲を $4000\sim250\text{cm}^{-1}$ と遠赤外域まで広め、270-30形では得られなかった有機金属化合物や無機化合物の分子間情報が直接測定でき、さらに、マルチブレード形高エネルギー回折格子の採用により、高分解能、高エネルギー測定を可能にした上位機種である。

また、今回あわせて完成した270形シリーズ用フロッピーディスクドライブ付属装置を紹介する。図1に270-50形赤外分光光度計とフロッピーディスクドライブを取付けた外観を示す。

2. 構造

図2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分光器に入射する。分光器から射出した単色光はフィルタ(F)を通過し検出器(TC)にて電気

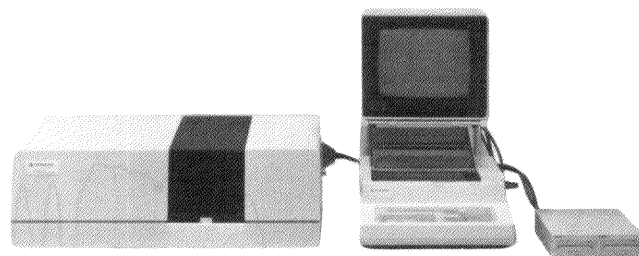


図1 270-50形赤外分光光度計とフロッピーディスクドライブの外観

信号に変換され演算する。演算部では、RとS信号による比率演算処理を行ない、その結果をCRTまたはプリンタに表示する。

操作面では、単純化を図り操作パネル(キーボード)により測定条件や測定したスペクトルの演算処理などをCRTと対話しながら行える。

3. 特長

- (1) 赤外領域、遠赤外領域($4000\sim250\text{cm}^{-1}$)を2枚のグレーティングでカバーする。指紋領域を外した 650cm^{-1} または 700cm^{-1} でのグレーティングの切替と切替段差補正機能を内蔵している。
- (2) 高分解能($\text{約}1\text{cm}^{-1}$)から高エネルギー($\text{約}5\text{cm}^{-1}$)の測定が

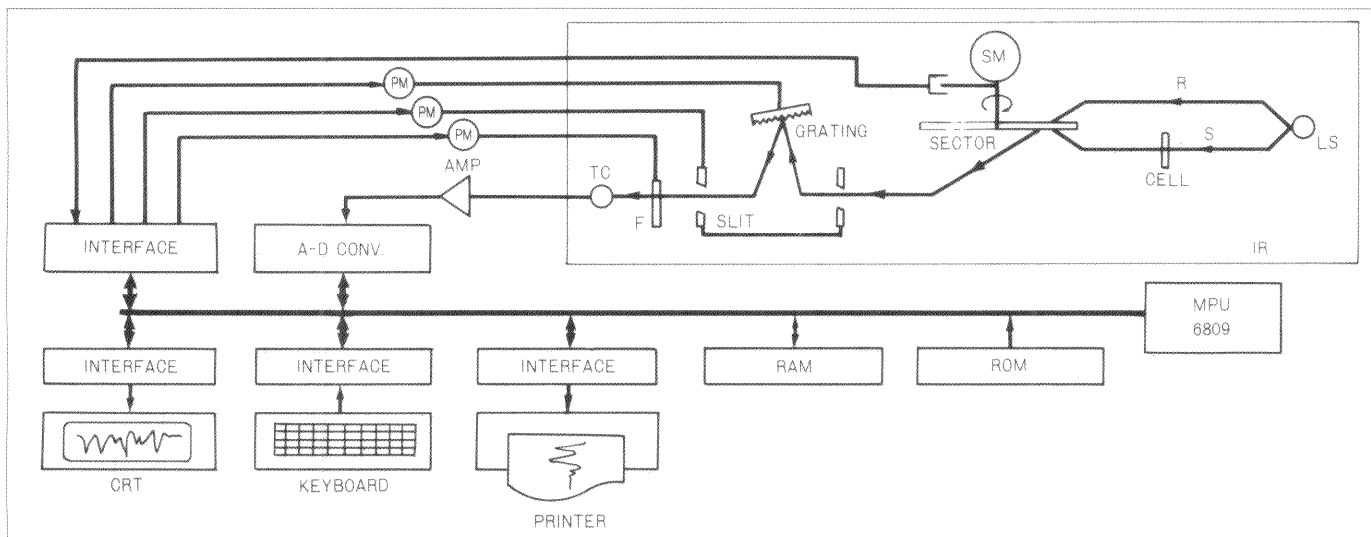


図2 基本機能系統図

* 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

でき、標準モードでは約 $1.5\sim 2.0\text{cm}^{-1}$ の分離能力を有する。

(3) 直接比法測光により微小信号まで検出できるので、正確な測光値が得られる。

(4) 12インチCRTを標準で搭載し、演算処理、前後のスペクトル、波数値、測光値、試料名、測定条件等を表示する。また、測定条件の内容を画面上で変更ができる。

(5) 演算処理前後のスペクトル、試料名、必要事項等の内容をグラフィックプリンタで印字、記録ができる。

(6) 0-100%、スタート波数 4000cm^{-1} の自動設定およびGOTOによる波数設定ができる。

(7) スペクトルおよびユーザーパラメータの記憶（バッテ

リーバックアップ）、スペクトル間の演算（四則演算、A-kB差スペクトルなど）、繰返し平均化によるS/Nの改善(CAT)およびスムージングによるノイズの低減、ピーク検出等の豊富な機能を標準で搭載している。

これらの特長の他に、従来の付属装置が共用できるように配慮してある。

4. 主な仕様

波数範囲	4000～250 cm^{-1}
分解	約 $1\sim 5\text{cm}^{-1}/1000\text{cm}^{-1}$
光学系	ダブルビーム、フィルタ・回折格子分光器単分光、リトロ形

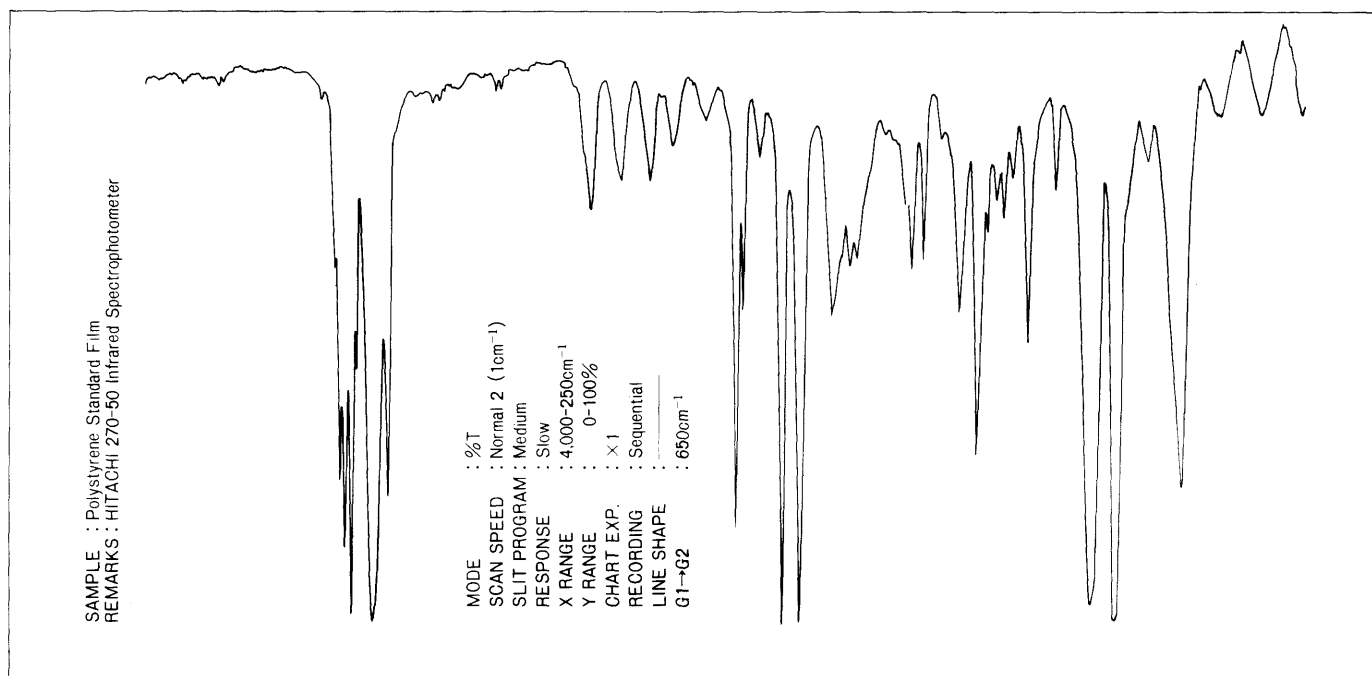


図3 ポリステレンフィルムのスペクトル

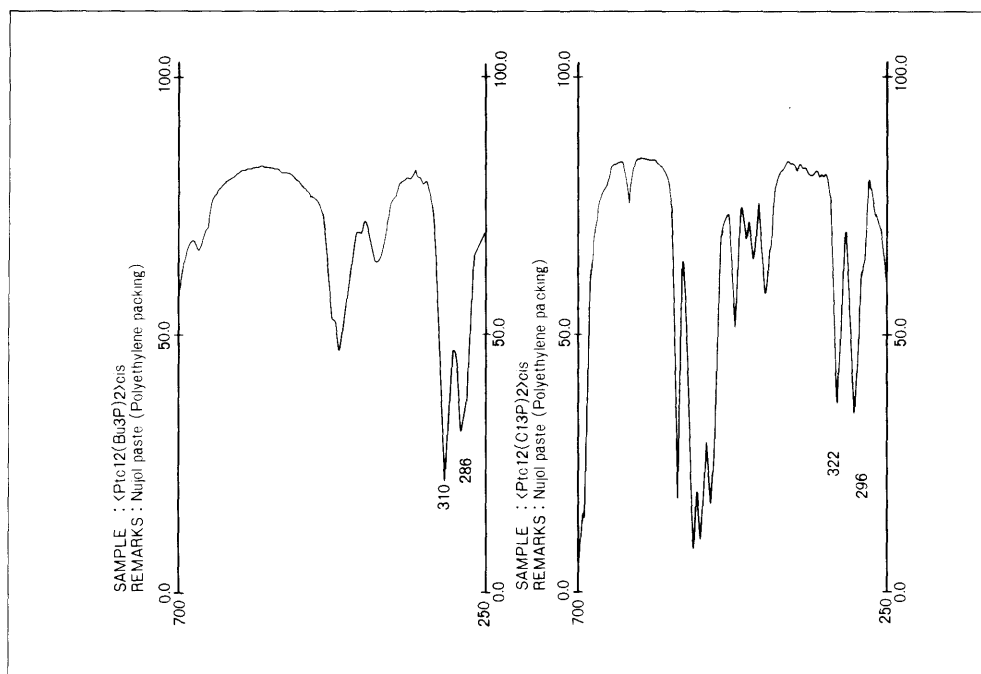


図4 遠赤外域のスペクトル
(試料：(左) $\text{PtCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{-cis}$,
(右) $\text{PtCl}_2(\text{Cl}_3\text{P})_2\text{-cis}$)

測光方式	コンピューティングレシオ方式
波数正確度	4000~2000 cm^{-1} $\pm 5\text{cm}^{-1}$ 2000~250 cm^{-1} $\pm 2\text{cm}^{-1}$
%T 正確度	$\pm 0.2\%$
記録時間	約3分~30分(但し、レスポンスがFastの場合)

5. 測定例

図3にポリスチレンフィルムの4000~250 cm^{-1} のスペクトルを示す。マルチブレース高エネルギー回折格子は高分解能を有し、3000 cm^{-1} 付近のC-H基による吸収が7本に分離しているのがわかる。

図4に $[\text{PtCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2]\text{cis}$ および $[\text{PtCl}_2(\text{Cl}_3\text{P})_2]\text{cis}$ の遠赤外域のスペクトルを示す。白金化合物でPt-Cl結合は、330~270 cm^{-1} に吸収が測定される。結合状態がシス形であれば2本に分離し、トランス形であれば1本の吸収を示す。データは、シス形の測定例である。

図5に発泡ポリエチレンの0~7%Tの低透過率スペクトルをフルスケールに拡大した記録例を示す。スムージング(2回)を併用し、ノイズの少ないスペクトルが得られ、いわゆる暗い試料の測定にも有効である。

図6に回折格子切替に伴う透過率の段差を補正した記録例を示す。反射装置やビームコンデンサを使用した場合に

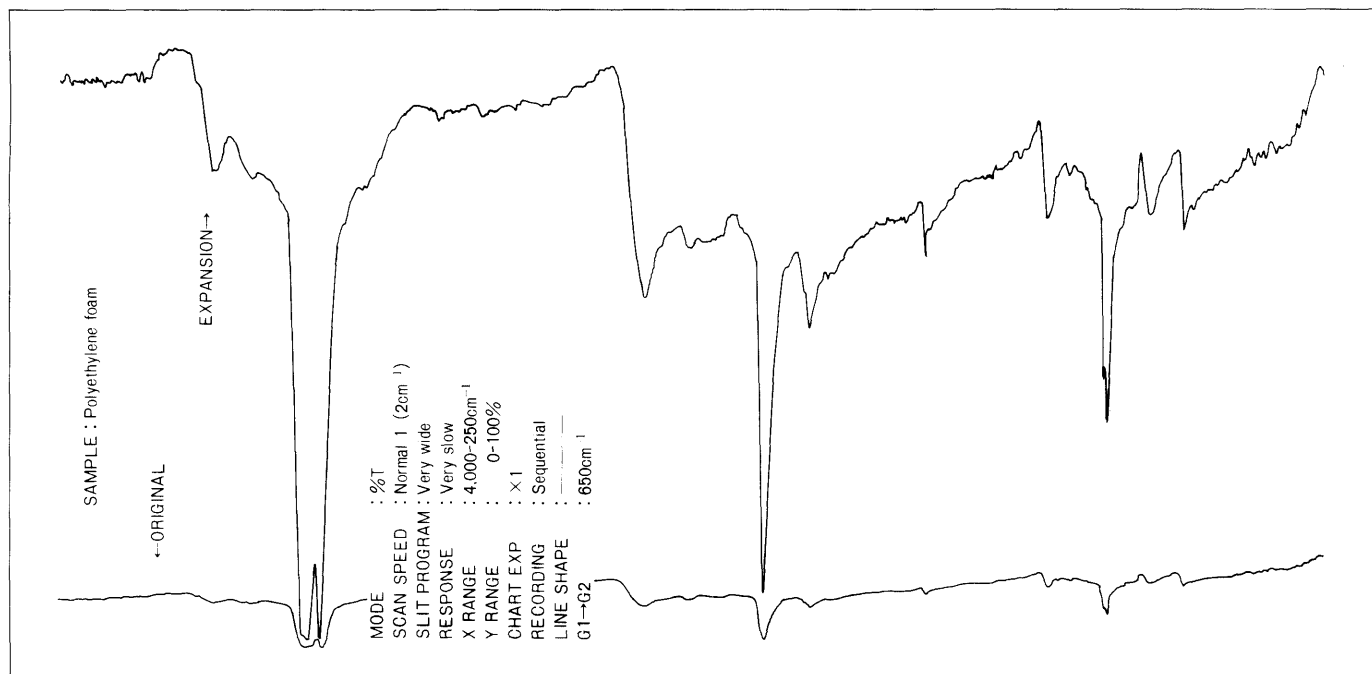


図5 低透過率試料(発泡ポリエチレン)の測定例

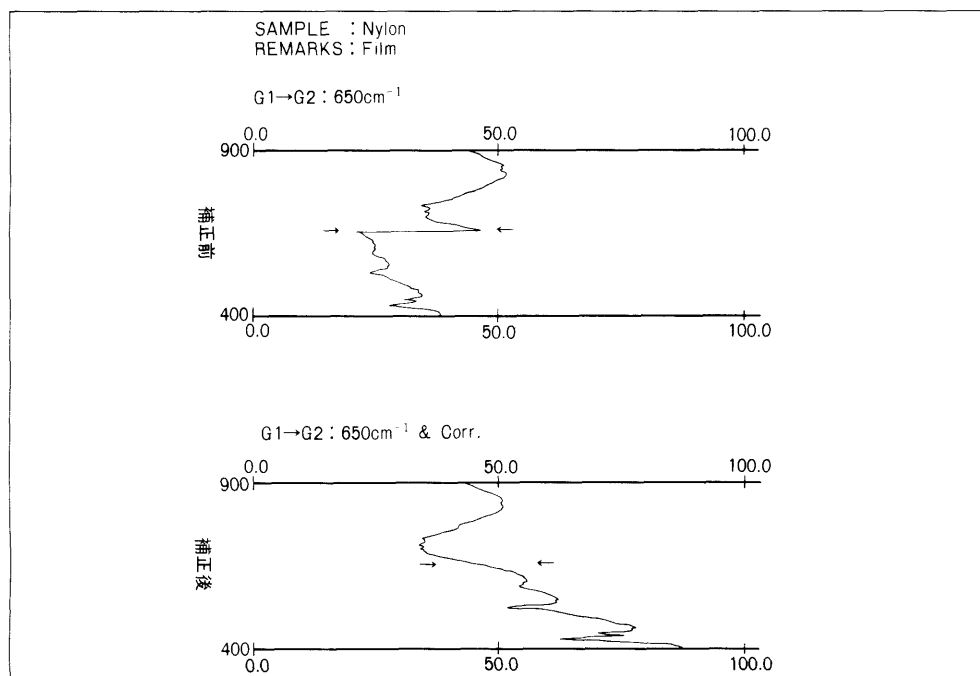


図6 グレーティング切替段差の補正(偏光装置使用)

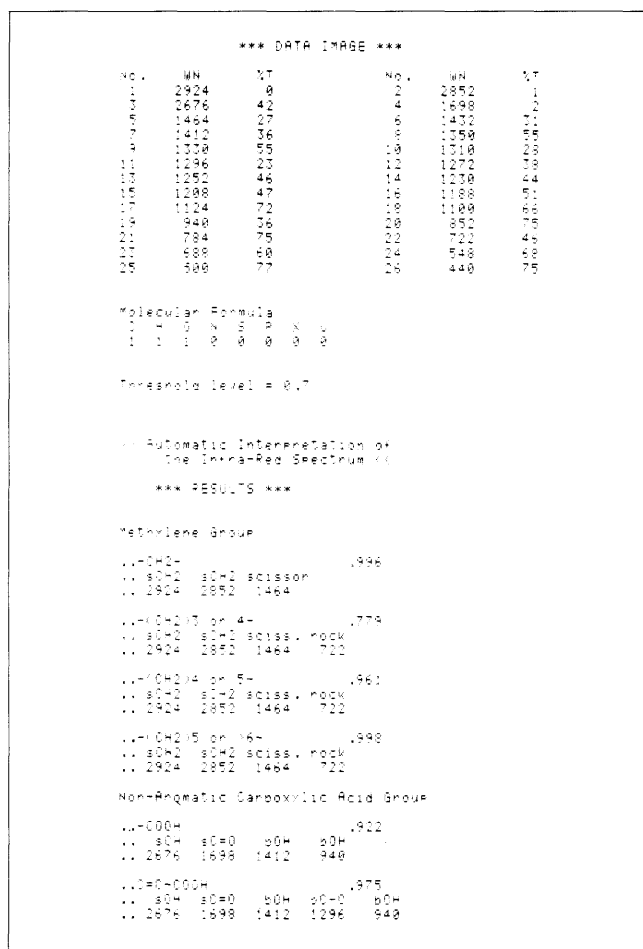


図7 部分構造解析出力例

発生しやすい回折格子の切替段差が補正でき、段差のないスペクトルが得られる。

6. フロッピーディスクドライブ付属装置

270-30/50形赤外分光光度計は、本体の機能では4個のスペクトルをファイルするが、更にファイル容量を増加させるフロッピーディスクドライブを付属させることができる。本付属装置は3インチのドライブ2基を備えたコンパクトフロッピードライブユニットと、スペクトルファイル用ソフトウェアから成り、1枚のディスクに50個(A, B各面25個ずつ)の全領域スペクトルを収納することができる。各スペクトルは、試料名および必要事項と共に収納されるのでディスクのファイル内容は、CRTあるいはグラフィックプリンタ上で簡単に確認することができ、スペクトルの保存および管理には最適である。その他本付属装置は、種々のオプションプログラム用としても用いられる。図7にオプションプログラムの一例として、部分構造解析ソフトウェアの実行例を示す。これは自動的にスペクトルの吸収波数と強度を検出し、その情報をもとに各元素組成, C, H, O, N, S, P, ハロゲンを含む化合物の化合物分類名および官能基を検出し、約160種の部分構造に対して解析を行なうものである。

7. おわりに

以上、高分解能で赤外域から遠赤外域まで測定できる270-50形赤外分光光度計の概要を述べたが、微小信号まで正確に検出できるコンピューティングレシオ法により、従来の光学的零位法の赤外分光光度計では得にくかった有機金属化合物の微細構造解析などにも有効である。

日製産業株式会社

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
郡山出張所 電話 郡山(0249)32-0581
札幌支店 電話 札幌(011)221-7241<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>
九州支店 電話 福岡(092)721-3501
富山支店 電話 富山(0764)24-3386<代>

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
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311~7

<編集後記>

■本ニュースは、従来、多様な研究テーマをそれぞれの号で偏ることなく取上げるよう編集してきましたが、Vol.27では、試みに、特集号の形式を取ることにしました。そのテーマは次の通りです。ご期待ください。
NO.1 4月号 水質分析特集
NO.2 7月号 表面分析特集
NO.3 10月号 免疫分析特集
NO.4 1月号 電子顕微鏡特集
■本号の水質分析特集は、発光分光分析の原点の一つである水質分析をテーマに、吸光度法、ICP、FIA等を用いた分析法につ

き、諸先生にご執筆頂きました。
■日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
SPRING 1984 Vol.27 No.1

発行 昭和59年4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