

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SUMMER 1987
VOL.30 NO.2

U.D.C. 543.544.6 : (614.31 + 614.71)

目次

環境と分析特集

総説

環境・食品分野における最近のイオンクロマトグラフィー……………及川紀久雄…1

報文

東京湾の堆積物に記録されている
PCB汚染の歴史……………伏見洋子
杉浦 桂 松本英二 後藤幹保…6
流通式化学計測法の革新——フロー
インジェクション分析法によ
る水質自動連続測定……………
……………伊永隆史…11

赤外吸収スペクトルの“SIMPLE-
SEARCH”による検索……………
……………服部和広 木村修武…20

解説

M-2000形日立二重収束質量分析計
……………高橋貞夫 加藤義昭
広瀬 博 中川勝博 田口安夫
三村忠男 小室文男 加山文規…24
G-3000形日立ガスクロマトグラフ
……………栗田信二
色摩信義 島崎恒雄 永井久晃…29

トピックス

S-806C形日立走査電子顕微鏡 ……5
U-1000/U-1100/U-2000形
日立紫外可視分光光度計……………28
Z-6100形日立偏光ゼーマン原子吸
光/炎分光光度計……………19
第25回分析機器展開催さる……………10
第38回ピッツバーグカンファレン
ス開催さる……………23
第43回日本電子顕微鏡学会学術講
演会/展示会開催さる……………5

環境と分析特集

総説

環境・食品分野における 最近のイオンクロマトグラフィー

Recent Advance on Ion Chromatography in the field of
Environment and Food

及川 紀久雄*

(昭和62年3月23日受理)

1. はじめに

1975年にH.SmallらがAnal・Chem誌上(47, 1801, 1975)にハロゲン化物、硝酸、硫酸、りん酸などの陰イオンやナトリウム、カリウム、アンモニウム等の陽イオン等を、多成分同時に迅速に分析できる新しいイオン交換クロマトグラフィーとして発表し、各方面に大きな衝撃を与えた。筆者も今なお、その論文の内容を鮮明に記憶しているほど、そのショックは脳裏から離れない。後に彼らはその手法を“イオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography : IC)”と名づけたのである。

その後、10年余、カラム技術と検出器等のすばらしい発展と応用範囲の拡大によって、今日では無機陰イオン、有機酸、金属酸素化物、遷移金属、希土類、フェノール、シアン、糖、アルコール及びアミノ酸など多種の成分が分析可能となった。これらの成分にみられるように、解離性のものから極めて解離の小さいものまで含まれている。

現在ICは多様性のある分析法として、大気や水質などの環境試料、食品、生体試料、医薬品、地球化学分野の試料、元素分析、工場の品質管理分析に、ことに最近では半導体などのマイクロデバイス分野の品質管理に不可欠なものとなっている。

ICはイオンを迅速に、しかも多成分を同時に自動的に分析できる方法として、日常分析の中に深く浸透し、いくつかの分野では我が国の公定分析法として、格段の位置を確保していることは周知の事実で、もはや新しい分析法ではない。

本稿では“イオンクロマトグラフィー”なるものを、どう定義づけるべきかに触れた後、本題である環境や食品分野における最近のICの利用についてトピックス的に紹介しようと思う。

2. イオンクロマトグラフィー (IC) とは

ICは、数m mol程度の希薄な溶離液を移動相に用い、一般に粒子径が微細で、かつ交換容量の低いイオン交換体を固定相として、クロマト管内でイオン種成分など

* 新潟薬科大学 助教授、工博

を展開溶離させ、目的成分を電気伝導度検出器あるいは紫外吸光検出器、電流測定検出器等によって自動的に検出するクロマトグラフィーシステムをいう。しかし、最近ではイオン種をクロマトグラフィーによって分離し、自動的に検出するシステムをICと呼ぶことが国際的に広義に理解されている。したがって、現在ではイオン交換クロマトグラフィーの一分野であるとのカテゴリーにこだわらず、クロマトグラフィーによるイオン分離分析の新しい分野としてとらえられているのが一般的である。

装置は溶離液槽、定流量が圧送液ポンプ、試料導入部、分離カラム、電気伝導度検出器や紫外吸光検出器、および記録装置からなる。ただし、分離カラムの後に、溶離液や試料液中の電解質のバックグラウンドを除去する、除去システムを用いている装置もある。前者のシステムをもつものをシングル型イオンクロマトグラフィーと呼び、後者のシステムのをダブルカラム型イオンクロマトグラフィーと呼んでいる。これらの詳細については成書^{2)~4)}を参照されたい。

3. 環境分野での最近のIC

ICはもともと米国・Dow Chemical社のH.Smallらが社内の工場排水管理をすることを目的に開発したもので、すでに1975年の発表前から米国・EPAのJ・D・Mulikらと大気汚染などのフィールド調査などへの実用化^{5),6)}の検討が行われている。したがって、ICは環境分野の管理と調査研究の必要性から生まれたものとも言える。

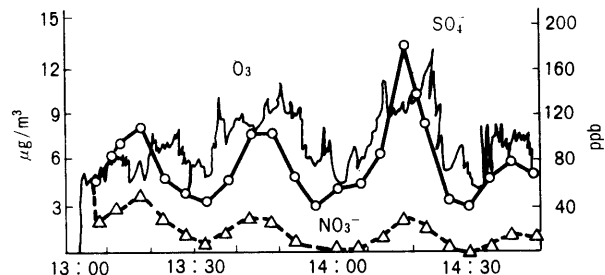
ここでは光化学反応生成物と酸性雨研究へのICの応用について紹介しようと思う。

自然的に、あるいは人為的に発生した汚染物やエアロゾルは、大気中において光化学反応によって、あるいは触媒の介在によって、時には雨滴の中でそれらが複雑に関係しあい、種々の形の汚染物質を生成している。

大気中に放出された窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)は、光化学反応と種々の物質の関与によって大気中で硝酸(HNO_3)、硝酸塩、硫酸(H_2SO_4)あるいは硫酸塩となり、雨の核として、あるいは降下する雨滴に取り込まれ地上に落下する雨のpHが4~3に低下する。時にはそれ以下のpHのときもある。このような降雨を酸性雨と呼び、現在日本の各地、ことに最近では工業活動のとくにないところまで、その現象がみられるようになり、大気汚染分野の緊急課題となっている。この酸性雨現象は汚染物質の大気移動という点から、大きな国際間の問題として取り上げられ、関係国の学者レベルでの共同研究も活発化している。

ICはこの分野の酸性物質の分析を最も得意とし、酸性雨研究の大きな戦力となっている。

村野^{7),8)}はローラ状ポリテトラフルオロエチレンAT-07Pフィルターをシーケンシャルサンプラーに取り付け、小型航空機に搭載し、関東上空で350~400 l/minの吸引量で5分ごとに連続的にスポットでエアロゾルをサンプリングし、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} をICで測定しているが、その結果例を図1に示した。またイオン排除型ICでカルボン酸の分析も行っているが、分離カラムにICEAS-1を、その溶離液には0.125M molオクタンスルホン酸、除去システムとしてイオン排除専用ファイバー型サブレッサー(除去液:テトラブ



* NO_3^- 、 SO_4^{2-} はIC分析値

* 単位: NO_3^- 、 SO_4^{2-} — $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 O_3 —ppb

図1 関東上空・航空機サンプリング O_3 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度分布例(1980年8月6日)

出典: 村野; 第3回イオンクロマトグラフィーフォーラム要旨集p.27 (1986)

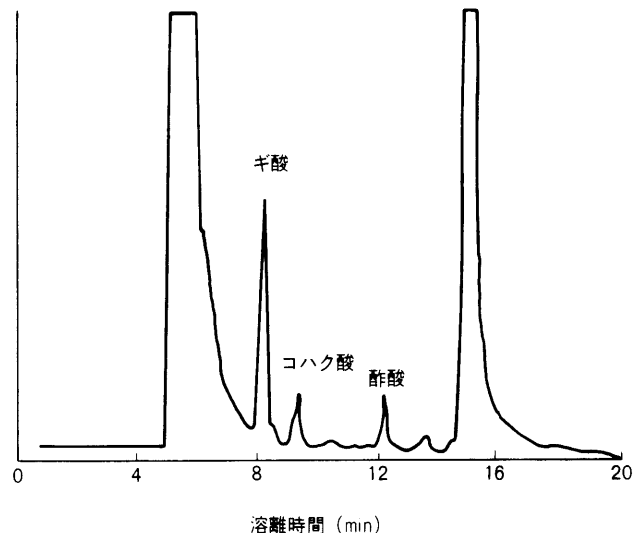


図2 赤城山付近霧水中カルボン酸イオンクロマトグラム例(1985年9月15日 6:30~8:30採取)

出典: 村野; 第3回イオンクロマトグラフィーフォーラム要旨集p.27 (1986)

チルアンモニウムハイドロオキシド)を用い、図2のクロマトグラムにみられるようにギ酸、コハク酸、酢酸等を分離し、定量を行っている。

筆者も1977~1978年に、研究室で開発したインパクト強制冷却方式の捕集装置を小型航空機に搭載し、雲中の水滴を捕集し、2~3mlのわずかな試料液中の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} を分析した経験をもっている。ICは極めて少量な試料液(数ミリリットル)から数種類の多成分同時分析ができるという特徴を有している。

ICは亜硫酸(SO_3^{2-})のような中間的なイオン種も分析できる点も大きな利点の一つである。

田中⁹⁾は雨水中の SO_3^{2-} の分析をICで行っている。 SO_3^{2-} は試料中に鉄(III)、マンガン(II)などの溶存金属イオンがあると、その触媒作用によって酸化されるため、雨水中の SO_3^{2-} の正確な定量を行うことは困難である。田中らはこれ

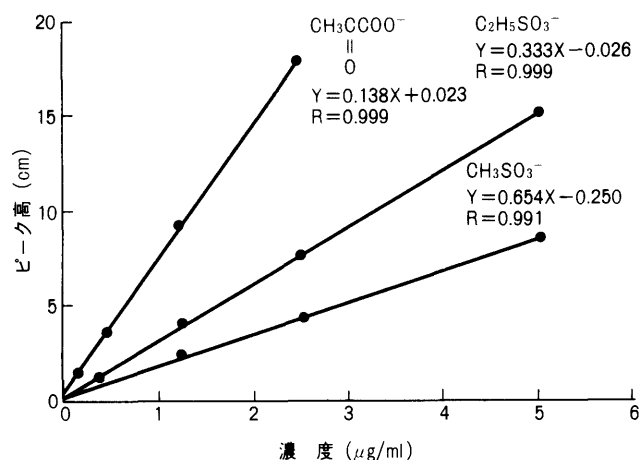


図3 ビルビン酸、アルキルスルホン酸の検量線例 (IC)
出典：D.Grosjean et al. Anal. Letter • 17(A2), p.89 (1984)

らの溶存金属イオンのマスキング剤としてトリエタノールアミン (TEA) 及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いることで、かつ雨水をアルカリ性領域に保つことによって SO_3^{2-} の酸化防止に十分な効果があり、1週間安定であることを報告している。このようにして前処理した雨水試料について、陰イオン分離カラムに AX-1 (溶離液：2 mM Na_2CO_3 / 4 mM NaHCO_3) を、除去システムには陽イオン交換膜方式のサブレッサーを、検出器には電気伝導度検出器を用い、横浜市内の雨水中の SO_3^{2-} の測定を行ったところ、0.07～1.8 ppm の濃度で、検出限界は 0.03 ppm であったと述べている。

大気汚染物質は光化学反応によって、その条件によって、二次物質、さらに三次物質に変化してゆく。その変化した化合物の中に安息香酸やビルビン酸あるいはアルキルスルホン酸がある。K.Fung¹⁰⁾は、47mmφ のテフロンフィルター (ミリポア FALP4700 1 μm) に試料空気を 30 l/min で吸引捕集し、その試料に内部標準として p-トルイル酸を 1 μg と pH 調整剤として 0.1 N HCl を 1.0 ml を加えた後、ジエチルエーテルを 5 ml 加えて 15 分間抽出操作を行い、エーテル層を室温で減圧下で濃縮乾固したものについて、2.6 mM Na_2CO_3 / 3.3 mM NaHCO_3 で溶出させ、これを試料液として陰イオン分離カラム、UV 検出器 (224 nm) を装着した IC に導入し、安息香酸を測定している。また、D.Grosjean¹¹⁾はエーロゾルの場合は 47mmφ 石英製フィルター (ポールフレックス社製) に 20 l/min で 120～630 l を吸引捕集、ガス状物質のサンプリングには精製水を入れたインピンジャーに 1 l/min で 30～60 分間捕集し、その試料について 8×10^{-4} M ホウ酸溶液で抽出し、同じ液性のものを溶離液とする IC (陰イオン分離カラム) で分析を行っている。ビルビン酸の検量線は 0.05～5 μg/ml である (図 3 参照)。また、アルキルスルホン酸は 0.17 mM Na_2CO_3 / 0.22 mM NaHCO_3 を溶離液として測定を行っている。検量線は 0.1～5.0 μg/ml である (図 3)。

その他、J.M.Dasch¹²⁾、L.E.Topol¹³⁾ 及び S.H.Cadle¹⁴⁾ は各々冬期における雨水や雪中の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の分布挙動を

IC で分析し、興味ある結果を得ている。

4. 食品成分

食品分野は IC の大きな活躍の場と言える。すなわち、食品添加物をみても亜塩素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、アンモニア、ソルビン酸、カルシウム塩、りん酸、ピロリン酸、メタりん酸、コハク酸、クエン酸など数多くのものが挙げられる。

IC は前処理操作を必要としないか、あるいは比較的簡便な前処理操作で分析できる点も大きな利点の 1 つとなっている。しかし、食品の場合はタンパク質、脂肪、糖などが成分の 1 つとして多量に存在する。したがって、河川水や雨水を分析するように、フィルターを通すのみで直接注入することはできない。食品中の分離成分の分析精度は、これらの成分の除去あるいは分離技術に大きく左右されるので、十分な注意が必要である。膜やカラム技術による除タンパク、活性炭使用によるフェノール類の除去など、種々の方策が取られるが、前処理操作による回収率への影響など十分な検討が必要である。

食パン中の臭素酸カリウムの IC 分析：パン製造時に、小麦粉の熟成改良剤として添加されている臭素酸カリウムは、変異原性テストによって陽性の知見が得られていることから、衛生上の評価の上で、残存性が話題となっている。臭素酸 (BrO_3^-) の分析には IC は最適手法と言える。筆者は陰イオンカラム (Dionex AS 4 A) と溶離液に 1 mM NaHCO_3 を除去システムにはホローファイバーサブレッサーを用い、電気伝導度検出器で測定する方法を報告¹⁵⁾した。図 4 はそのときのクロマトグラムであるが、5 分程度で分離性のよい BrO_3^- のピークが得られる。また、紫外吸光検出器 (215 nm) では BrO_3^- に対し高い吸収感度を有するが、 Cl^- に対しては小さいため、 Cl^- のクロマトピークはほとんどなく、 BrO_3^- に対しては極めて有効な検出手法と思われる。

亜塩素酸 (ClO_2^-) と塩素酸 (ClO_3^-) の IC 分析：

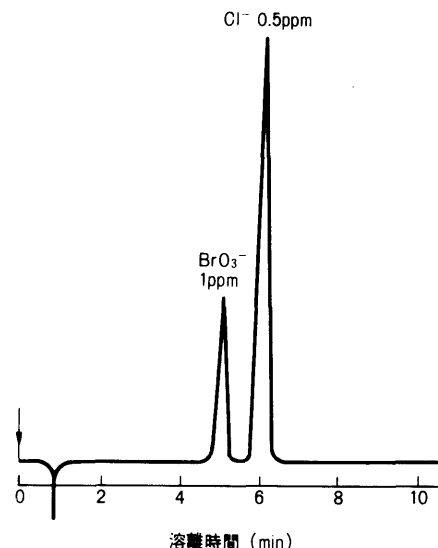
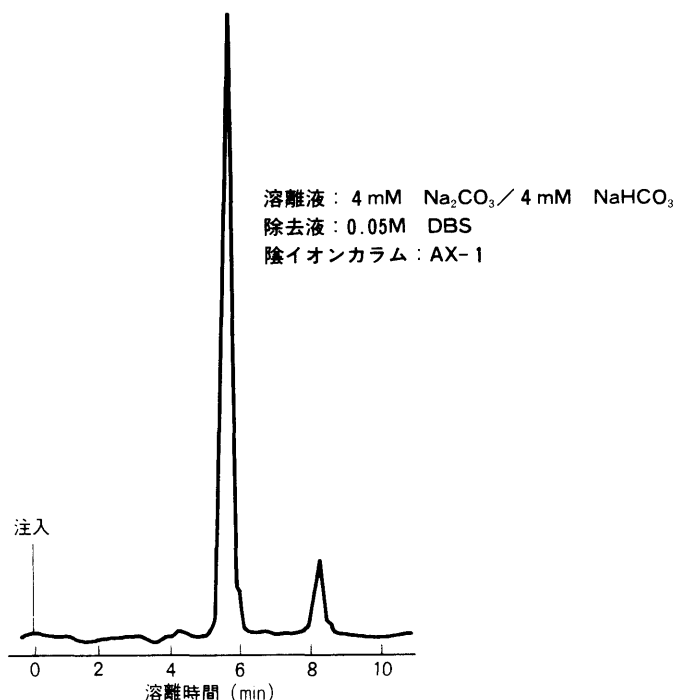


図4 BrO_3^- のクロマトグラム例
溶離液：1 mM NaHCO_3
出典：及川 紀久雄 私信

図5 ClO_2^- のクロマトグラム例

出典：及川 紀久雄 第4回イオンクロマトグラフィー討論会（東京・1987）

最近、二酸化塩素（ ClO_2 ）あるいは亜塩素酸ナトリウム（ NaClO_2 ）は、殺菌効果あるいは脱臭効果という点から食品への利用の関心が高まっている。筆者は¹⁶⁾は数年来から、これらのオキシ塩素化合物の一連の分析手法について検討を行ってきたが、 ClO_2^- 及び ClO_3^- は、IC分析が有効であることを確認するとともに、他の手法と組み合わせ、 ClO_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO^- 、 Cl^- の分析手法を確立した。ここに ClO_2^- と ClO_3^- の分析方法について紹介する。

ClO_2^- は陰イオン分離カラム（AX-1）に溶離液を3 mM NaHCO_3 とし、除去システムにはホローファイバーサプレッサーを用いたときの実試料のクロマトグラム例を図5に示した。試料は水性二酸化塩素と言われるものである。 ClO_2^- と Cl^- がみごとに分離している。試料中には1,280ppmの ClO_2^- が検出された。

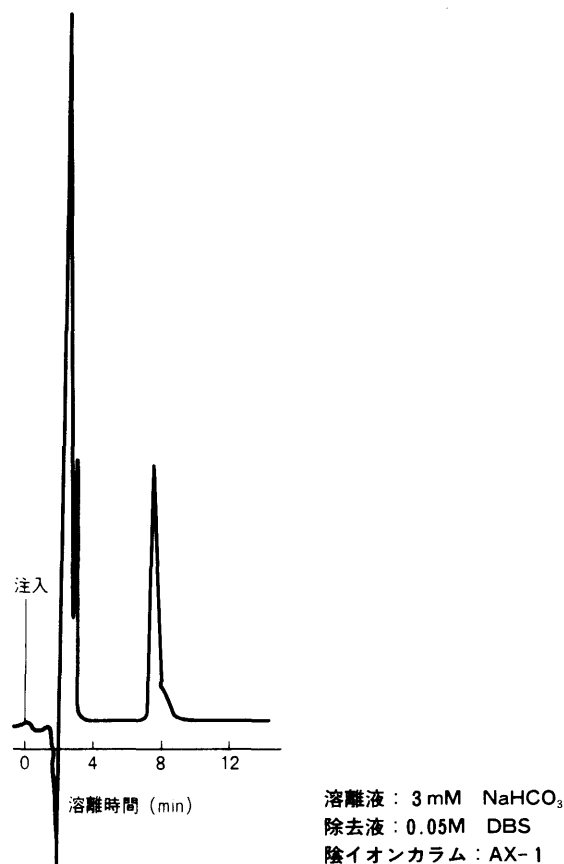
また、図6は、陰イオンカラム（AX-1）と溶離液に4 mM Na_2CO_3 / 4 mM Na_2CO_3 を、またホローファイバーサプレッサーを用いたときの ClO_3^- のクロマトグラムである。

この試料液からは270ppmの ClO_3^- が検出された。これらの結果については、今後発表を予定しているものである。

5. おわりに

本稿では特別な手法を用いるイオンクロマトグラフィーでなく、一般的なものに限定して総説的に述べた。しかし、ICは先にも述べたように、イオン交換体の開発、メンブレン技術の向上、さらには装置面での進歩等によって著しい進歩発展をみせている。

本稿では紹介しきれなかったが、グラジエント型ICとして、多くの成分の同時分析、陰イオン、陽イオン同時分析、

図6 ClO_3^- のクロマトグラム例

出典：及川 紀久雄 第4回イオンクロマトグラフィー討論会（東京・1987）

アミノ酸分離、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} などの遷移金属や La^{3+} 、 Er^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 La^{3+} 等の希土類なども容易に分析できるようになったことは、1975年にイオンクロマトグラフィーが出現したときには想像もしていなかったことである。

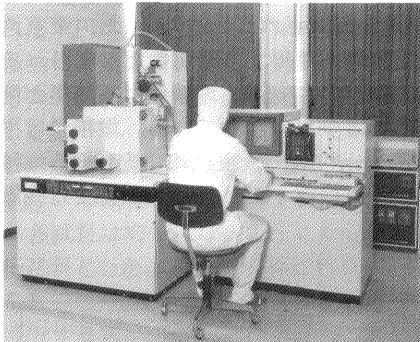
参考文献

- 1) H.Small, T.S.Stevens and W.C.Bauman : Anal.Chem., 47 1801 (1975)
- 2) 武藤義一、及川紀久雄編：イオンクロマトグラフィー、講談社サイエンティフィック (1983)
- 3) T.S.Fritz, D.T.Gjerde, C.Pohland著、斎藤紘一訳：イオンクロマトグラフィー、産業図書 (1985)
- 4) 宮崎元一、早川和一著：新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき、南江堂 (1986)
- 5) E.Sawicki, J.D.Mulik, E.Wittgenstein : Ion chromatographic Analysis of Environmental Pollutants I. Ann Arbor Science (1978)
- 6) J.D.Mulik, E.Sawicki : Ion chromatographic Analysis of Environmental Pollutants to II, Ann Arbor Science (1979)
- 7) 村野健太郎、「環境科学、研究報告集B-196-R-11-8光化学反応により生成する大気中の酸性物質の挙動研究報告書：(1984)

- 8) 村野健太郎：第3回イオンクロマトグラフィーフォーラム・要旨集，p.27 (1986)
 9) 田中茂，山中一夫，佐藤滋，橋本芳一，分析化学：35,465 (1986)
 10) K.Fung, D.Grosjean, Anal. Letter ; 17 (A6), 475 (1984)
 11) D.Grosjean, J.Dirk. Nies, Anal. Letter ; 17 (A2), 89 (1984)
 12) J.M.Dasch, Atmospheric Environment ; 21, 137 (1987)
 13) L.E.Topol, Atmospheric Environment ; 20, 347 (1986)
 14) S.H.Cadle, J.M.Dasch, Atmospheric Environment ; 20, 1171 (1986)
 15) K.Oikawa, H.Saitoh, S.Sakazume, M.Fujii : Bunseki Kagaku, 31, E251~255 (1982)
 16) 及川紀久雄：第4回イオンクロマトグラフィー討論会・（東京・1987）

Topics

半導体プロセス評価専用 S-806C形 日立走査電子顕微鏡



半導体プロセスにおける微細加工技術は著しく進歩し，1メガビットD-RAM，更に4メガ，16メガへとそのパターン幅はサブミクロン領域に入っています。こうした状況から，すでにS-806形が半導体プロセス評価専用SEMとして製品化されています。今回，試料の高角度傾斜時に高分解能観察が可能である超コニカルレンズを採用したS-806

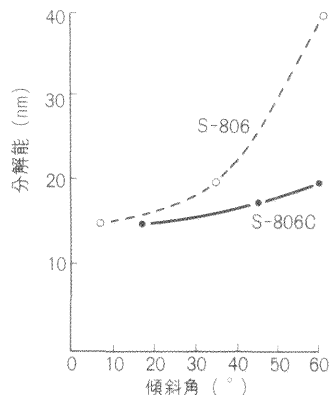


図1 S-806C/S-806の二次電子分解能と試料傾斜角

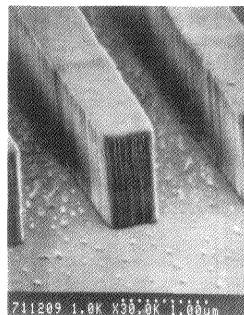
C形を製品化しました。

試料ステージは，6インチ（150mm）径ウェーハが全面観察できる大型ユーセントリックステージで，15mmという短いワーキングディスタンスで60度傾斜でき，この状態で6インチ径ウェーハ全域を観察できます。従来に比べて高角度傾斜でもWDが短くできるため，高分解能像を得ることができます。図1に二次電子分解能と傾斜角の関係を示します。

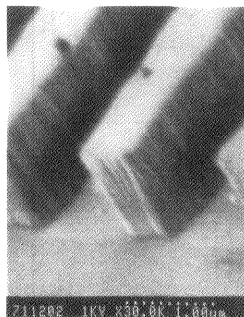
図2に試料傾斜角60度で，加速電圧1kVの条件で得られたICレジストパターンの二次電子像を示します。

■主な仕様

分解能：5nm（加速電圧1kV時）
 倍率：100倍～100,000倍
 加速電圧：0.5～15kV



(a) S-806C形



(b) S-806形

図2 ICレジストパターン（SiO₂上のレジストパターン）

第43回日本電子顕微鏡 学会学術講演会/展示会 開催さる



去る5月27日から3日間，横浜市産業貿易会館で第43回日本電子顕微鏡学会が開催された。参加者は950人と例年に比べやや少なかったが，これは昨年京都で行われた第11回国際電子顕微鏡学会に大方のエネルギーが注入された結果かも知れない。一方で，昨年物理学ノーベル賞が電子顕微鏡2題に贈られたことや，昨今のエイズ問題，超伝導材料の高温化競争など，電顕の科学的かつ社会的に果たすべき役割はますます高まっており，これらを背景に研究者の若返り，電子顕微鏡技術の多様化が熱心に模索されていた。特に，新素材開発にからむ民間研究者の参加者が目立っていた。

一方，恒例の併設商業展示も，昨年の国際学会疲れ？の印象もあり，各社とも最小限の装置展示となったようである。日立としては，Gatan社クライオトランスファー；Rheihert-Nisseiのクライオミクロトーム 125kV，H-7000形TEMを軸に，S-900形超高分解能SEM（7Å），新形汎用SEM S-2300形，堀場EMAX-3000，ニレコ社画像処理装置など多様化する電子顕微鏡応用に対応する展示を行ったが，学術展示発表会場と隣接するという好条件もあって，多数のユーザーの訪問を受けた。

（永谷 隆 記）

報 文

東京湾の堆積物に記録されているPCB汚染の歴史

History of Polychlorobiphenyls Pollution recorded in Sediments of Tokyo Bay

伏見 洋子* 杉浦 桂* 松本 英二** 後藤 幹保*

(昭和62年1月19日受理)

1. はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は、ビフェニルの水素が塩素で置換されたものの総称であり、その化学的特性から非常に多くの分野で利用された。電気絶縁性に優れていることから、絶縁油として変圧器、コンデンサなどに利用され、熱媒体としての利用、機械油、可塑剤、塗料、複写紙などに広く用いられた。商業ベースの生産は、1929年にアメリカで開始され、その後、イギリス、フランス、ドイツ、ソ連、スペイン、イタリアおよびチェコスロバキアでも製造された。日本では、1950年ごろから輸入が開始され、1954年には、鐘淵化学(株)により国産が始まった。1970年には、国内生産11,000トンにも達した。しかし、PCBが著しく環境を汚染していることが明らかとなり、1972年には国内生

産が中止された。PCBの国内生産状況は図1に示した通りである。

この報文では、東京湾の数か所で採集した海底堆積物中のPCBを分析し、底質への蓄積量の年代的な変動について調べたので、その分析法も含めて紹介する。

2. 東京湾の地形とサンプリング

東京湾の堆積物は図2に示した5か所で採取した。東京湾の面積は1,000km²、平均水深17mで、わずか7kmの水道で外洋とつながっているため海水の交換量は制限されており、滞留時間は1.5か月と概算されている¹⁾。また、東京湾に注ぐ主な河川は、江戸川、荒川、多摩川などであり、その総流入量は $7.4 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{年}$ である²⁾。堆積量は、湾奥と湾西部で多く、湾の東部では少なくなっている。堆積量は平均すると1年間に 0.18 g/cm^2 であり、東京湾に流れ込み堆積する総量は $1.2 \times 10^6 \text{ トン/年}$ に達する³⁾。湾の中央部では底層

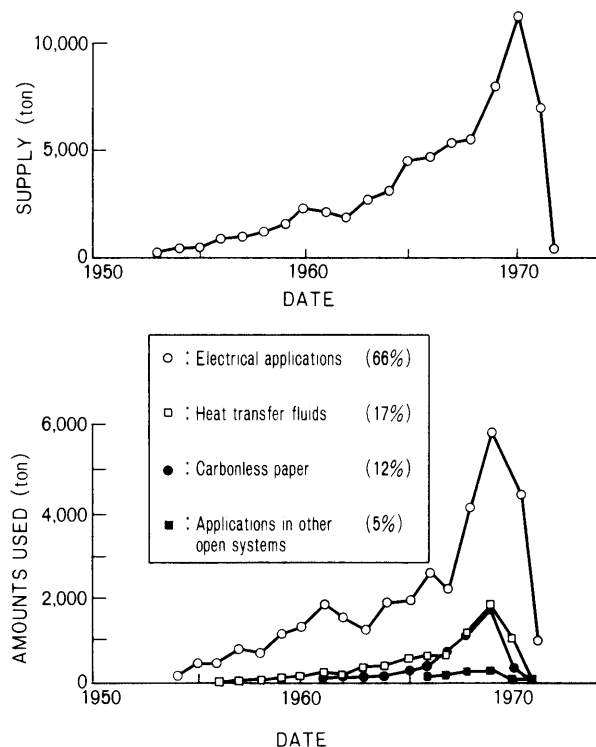


図1 PCBの生産量と用途別使用量の推移

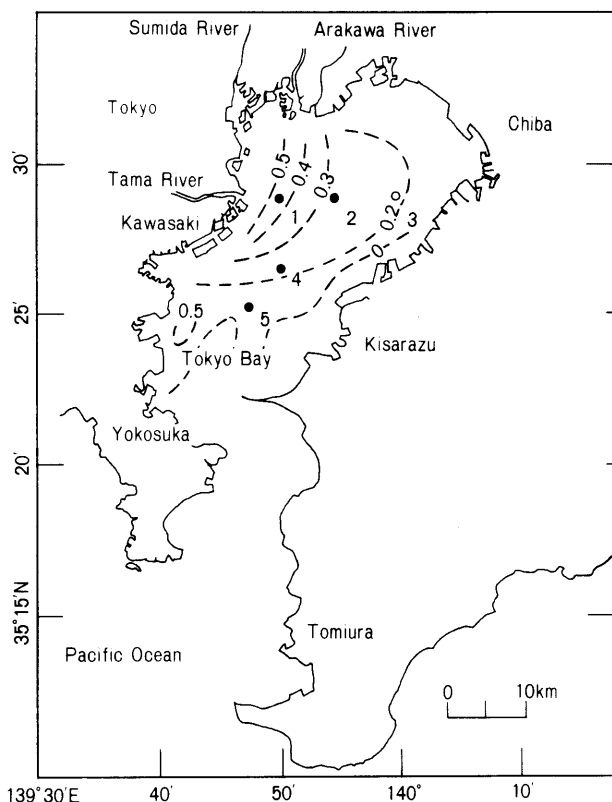


図2 コアサンプルの採取地点と堆積速度

—— : 堆積速度 ((g/cm²・年) ● : サンプル採取地点

* 学習院大学 理学部
** 工業技術院 地質調査所

の水の流れは非常に弱く、底生動物もほとんど見られない²⁾。

海底で堆積物が少しずつ堆積していく時、その堆積物はその時の水質を反映している。そして、海底が攪乱されずに維持され、何らかの方法で堆積物のさまざまな層の年代が決定できれば、堆積物の鉛直方向の汚染物質の分布を調べることで、経時的な汚染状況を知ることができる。

コアサンプルは、試料の攪乱を防ぐため、内径11cmのアクリル製のチューブの付いた重力式柱状採泥器で1980年に採取した。採取したコアを垂直に保ち、上の方から5 cm毎にカットした。このサンプルは、分析するまでポリスチレン容器中で-10℃で保存した。

3. 堆積物の年代測定

堆積物の堆積年代は、鉛の同位体 ^{210}Pb を使った放射年代測定法⁴⁾により決定した^{3),5)}。この方法は、底質中の過剰の ^{210}Pb 量を測定して算出する方法である。 ^{210}Pb の量は、壊変して生じる ^{210}Bi の β 線、あるいは ^{210}Pb 自身の γ 線を測定することにより求めた。過剰の ^{210}Pb 量は ^{226}Ra から供給された ^{210}Pb 量を総 ^{210}Pb 量から差し引いて求めた。 ^{226}Ra から供給された ^{210}Pb 量はコアサンプルの一番深い部分で代用した。堆積物の累積重量に対して過剰 ^{210}Pb 量の対数をプロットし、その勾配から堆積速度を決定した^{3),5)}。図3に測定結果を示した。

4. 堆積物中のPCBの定量

(1) 堆積物からの抽出とクリーンアップ

各試料は均一になるようによく攪拌し、4～5 gをとり分析試料とした。また、同時に約2 gを秤量瓶に入れて含水量を測定した。PCBの抽出は、アルカリ分解後 n-ヘキサンで抽出するWakimotoらの方法⁶⁾に従って行なった。

(2) 抽出物のガスクロマトグラム

分析は、ECD検出器付きガスクロマトグラフを用いて行なった。3 mm (i.d.) × 5 mのガラスカラムに2% Apiezone L-Varaport 30 (100/200)を充填し、分離カラムとする。カラムの温度は240℃、 N_2 ガスの流速は30 ml/min、注入量7 μl でクロマトグラムを得た。

東京湾の堆積物中のPCBのクロマトグラム (図4のB)は、KC-500/KC-600 (1:1) 混合標準溶液とよく一致していることがわかった(図4のA)。図4のBはSt. 3で採取したコアサンプルの深さ15～20cmの試料、Cは65～70cmの試料から抽出した物のクロマトグラムである。付記した数字はJensenらが同定したピークナンバー⁷⁾に対応している。すべての試料のPCB量の算出は、この4つのピークを用いて行なった。65～70cmの試料には、これらのピークは検出されていない。

(3) 各ピークのPCBの塩素数の確認

クロマトグラムの各ピークをJensenらが構造決定しているピークナンバーと対応させるために、KC-500/KC-600混合標準溶液を質量分析データ処理システムの付属したガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。得られたマス

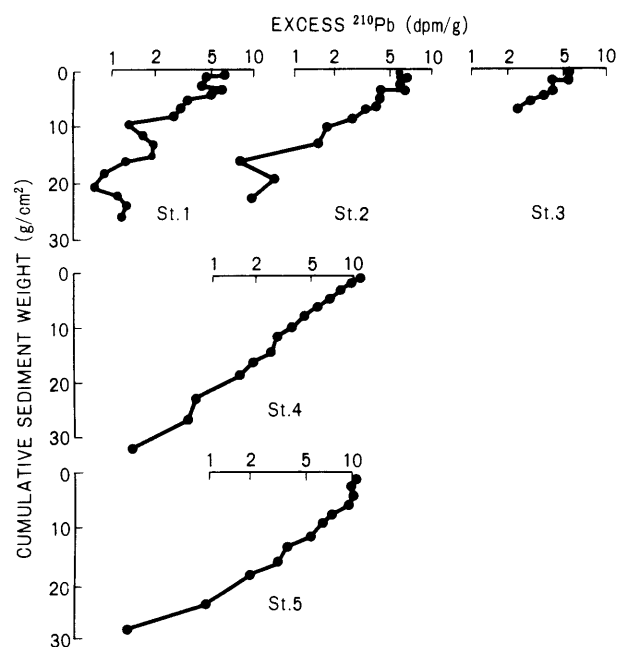


図3 堆積物中の過剰 ^{210}Pb の鉛直分布

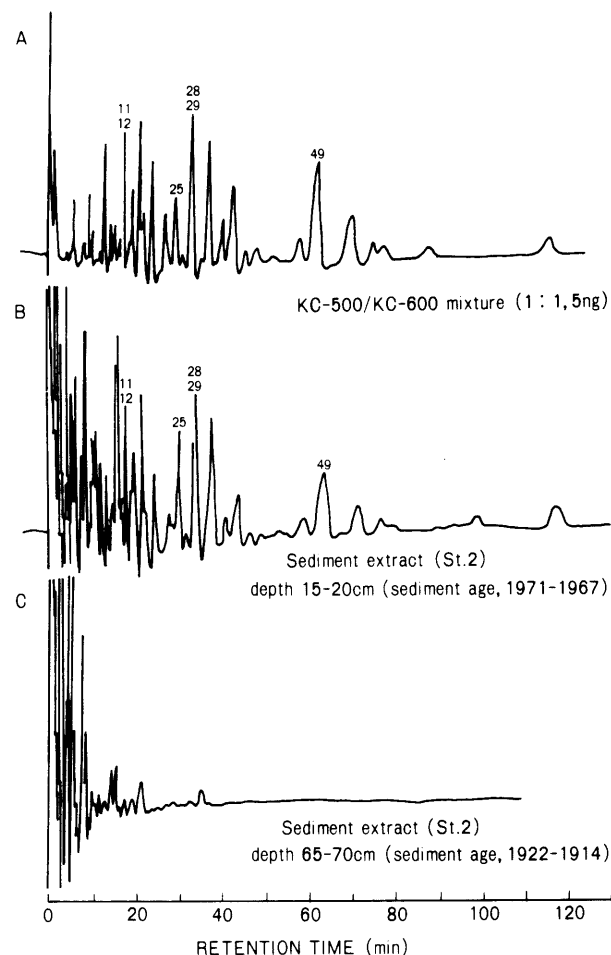


図4 堆積物抽出物のクロマトグラム

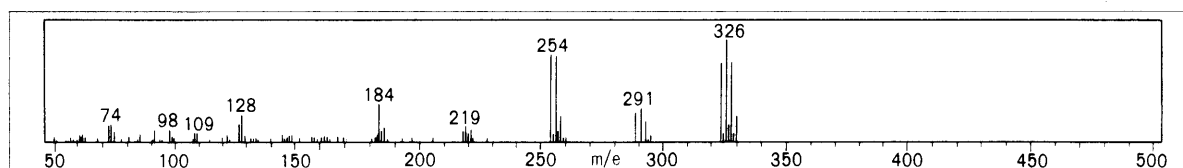


図5 ピークNo.25のマスペクトル

ペクトルから置換塩素数を決定した。図5はピークNo.25のマスペクトルである。

(4) 堆積物中のPCBの定量

表1に分析に用いた4つのピークの構造式と、カネクロールの各銘柄中の含有率を示した。図6には堆積物の各層におけるPCBの含有量を示した。含有量は乾燥重量あたりの重量で示した。矢印の付いた数字は ^{210}Pb による年代測定法により求めた堆積年代である。St. 5は堆積物の上層部分の分布が他の採取地点とは異なる乱れた形をしているが、これは図3の ^{210}Pb のデータから、底質の攪乱により生じたものだと考えられる。St. 1ではPCBは0～5cmの表層部分から少しずつ増大し始め、15～20cm部分で最大となっている。そして、30～35cmの深さまで減少を続ける。St. 2では15～25cmの層が最大値を示し、50cm以下の層では検出されていない。St. 3では1953～1947年にPCBの蓄積が始まって

表1 分析に用いたピークの化学構造とカネクロール各銘柄中の含有率

Peak No.	Structure	Content of Various Components in the Kanechors (%)			
		KC-300	KC-400	KC-500	KC-600
11, 12		2.66	5.81	9.93	3.98
25		0.48	2.29	6.25	0.50
28, 29		0.80	3.75	8.96	11.45
49		0	0.19	1.17	11.90

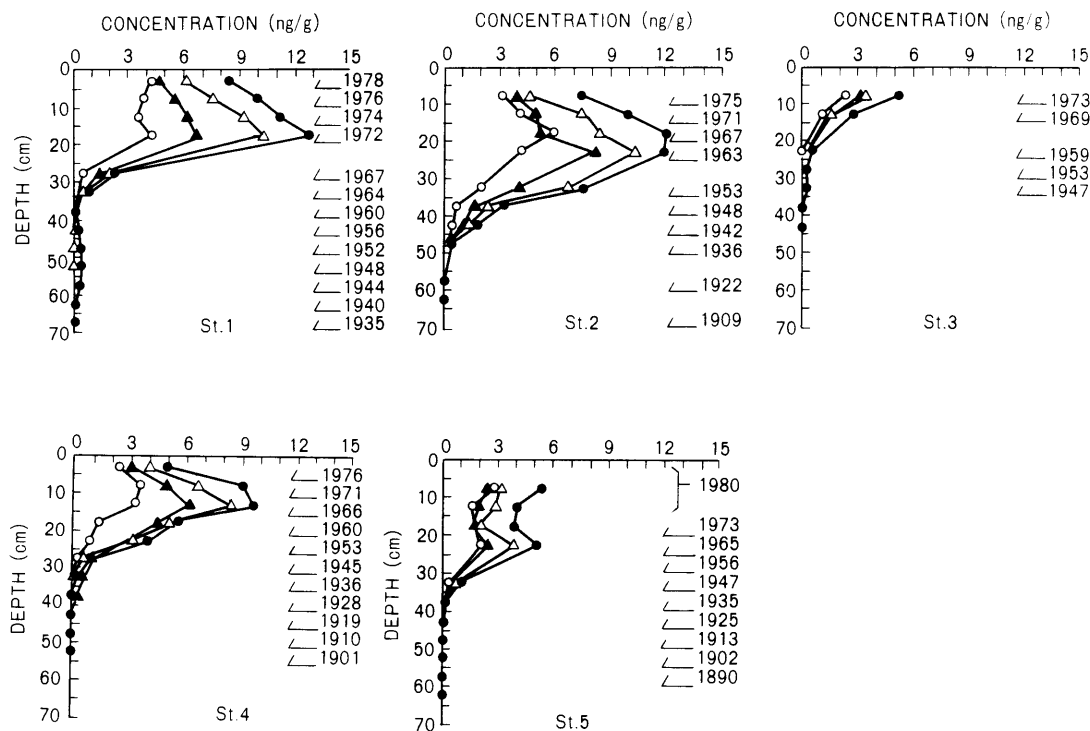


図6 深さとPCBの濃度の関係

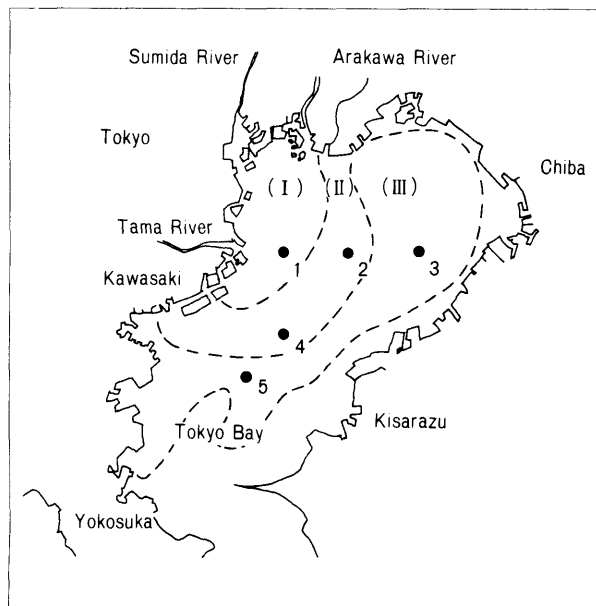


図7 堆積速度により分けた3区画
堆積速度：(1)0.42g/cm²・年(2)0.26g/cm²・年，(3)0.23g/cm²・年
サンプル採取地点：●

いる。St. 4はSt. 2とほぼ等しい推移をたどっている。このように、PCBの分布は、採取地点により多少の相違が見られた。

各採取地点のPCB量を比較してみると、PCBの蓄積量は東京、川崎沿岸、すなわち東京湾の北および西部(St. 1)で最も多く、東部(St. 2, 3)と南部(St. 4, 5)では少なくなっていることがわかった。

5. PCBの堆積物への蓄積過程

PCBの水に対する溶解度はpptからppmレベルまでさまざ

までである⁸⁾。しかしながら、PCBは環境中の水に高濃度で検出されるのはまれである。実際の水環境中には、油、界面活性剤、懸濁粒子などが含まれているので、PCBの存在状態は非常に複雑である。SaylerとColwellは、水中に油滴と懸濁粒子が存在しているときには、水中のヘキサクロロビフェニルのおよそ90%はそれらに移行することを示した⁹⁾。また、PCBは有機物に富み粒子が細かい堆積物に速やかに吸着、保持されるということも明らかにされている^{10)~14)}。これらの事実から、水中のPCBは水中に共存する懸濁粒子に吸着されていると考えてよいだろう。したがって、PCBの移動は水中の微粒子の挙動と関連していることが予想される。

図6のPCBの濃度分布から、東京湾の西部の川や工業地帯から湾に放出されたPCBは大部分が粒子に吸着し沈殿するが、微粒子に吸着したものは湾全体に運ばれて、それら懸濁粒子とともに堆積していると推察される。

6. 東京湾全体のPCBの蓄積量の変化

次に、東京湾のPCBの蓄積量を概算するために、堆積物の堆積速度に基づいて東京湾を3つの区画に分けた(図7)。蓄積量の変化は各層のPCB量と堆積物の堆積速度から算出した(図8A)。蓄積量は1936年ごろから増加し始め、1972年前後に最大となっており、それ以降は徐々に減少している。

生産、使用量と環境への進入量は同じではない。Conwayらは、特定の化学物質が生産され廃棄されるまでの流れをいくつかの項目に分画し、それぞれの過程での環境中への進入量を推定した。そして、PCBへの適用例を紹介している¹⁵⁾。この方法によりカネクロールの異性体別に計算した環境への進入量を図8Bに示した。計算結果によれば、環境への進入は1954年に始まり、1970~1974年の間に最高となり、1976年に激的に減少し、その後一定の値になる。

東京湾の堆積物中のPCB蓄積量と算出された環境進入量

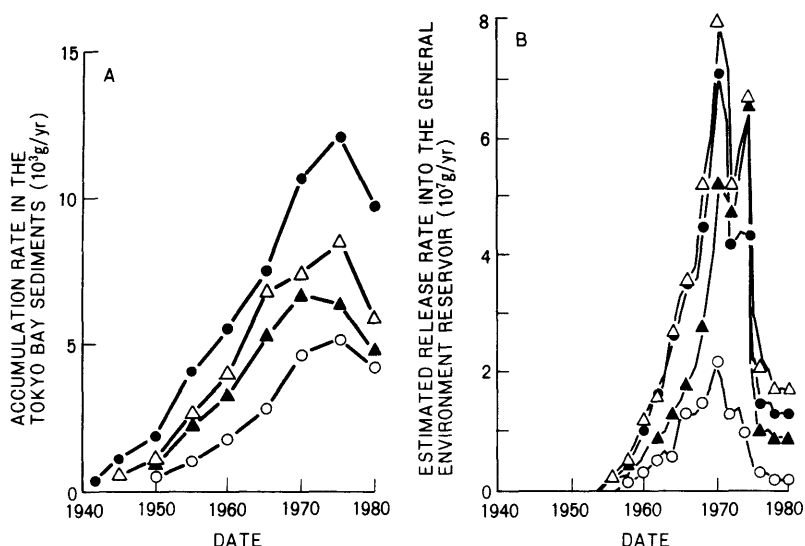


図8 東京湾のPCB蓄積量の変化

A：堆積物への蓄積量 B：生産量と使用量をもとにして求めた一般環境への予測進入量

は、その経年変化に差がある。しかし、最大となる時期は等しい。環境進入量は1974年に急激に減少しているが、蓄積量は緩やかな減少傾向を呈している。これは、PCBの環境への進入地点から実際の分析地点までの移動に要する時間が関係していると推測される。また、環境への進入が1960年から急激に増加しているのに対して、堆積物への蓄積は1940年ごろから少しずつ始まっている。この差の理由としては、PCBが底質中の間隙水を通して拡散するのか^{16),17)}、または生物あるいは物理的に堆積物が攪乱されつつ堆積したためのどちらか、またはそれらが同時に起こっているためと考えられる。

7. おわりに

堆積物は雪のように順序よく堆積し、水質に関する情報を含んでいるので、汚染物質のモニタリングに適している。本稿では、すでに使用が規制されたPCBについて、東京湾の堆積物の汚染とPCB生産量との関係を経時的に調査した結果について述べた。

汚染の経時変化を調査することは有意義であるが、分析技術の制約、分析データの統計処理、費用の面から必ずしもそれが可能なわけではない。そのため、現時点での試料を保存し、分析技術の進歩を待って、何年か先にこれを系統的に分析するための「試料保存」「Specimen banking」の計画が各国で進められている。

化学物質の汚染の実態を把握し、その環境動態を理解することにより、今後、環境汚染を未然に防ぐような予測の方法が確立されることを期待したい。

参考文献

- 1) Unoki S, Kishino M: Technical Report of Physical Oceanography Laboratory, Institute of Physical and Chemical Research cap 89 (1977)

- 2) Hattori A: Chikyu Kagaku 17 16~26 (1983)
- 3) Matsumoto E: Chikyu Kagaku 17 27~32 (1983)
- 4) Matsumoto E, Yokota S: Chikyu Kagaku 11 51~57 (1977)
- 5) Hirao Y, Matsumoto E, Todoroki H, Imamura T, Fukuda E, Kimura K: Geochem J #/17 19~27 (1983)
- 6) Wakimoto T, Tatsukawa R, Ogawa T: J #/Environ Pollut Control 7 517~522 (1971)
- 7) Jensen S, Sundström G: Ambio 3 70~76 (1974)
- 8) Callahan MA, Slimak MW, Gabel NW, May IP, Fowler CF, Freed JR, Jennings P, Durfee RL, Whitmore FC, Maestri B, Mabey WR, Holt BR, Gould C: Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. EPA-440/4-79-029b, US Environmental Protection Agency, Washington, DC (1979)
- 9) Sayler GS, Colwell RR: Environ Sci Technol 10 1142~1145 (1976)
- 10) Lotse EG, Graetz PA, Chesters G, Lee GB, Newland LW: Environ Sci Technol 2 353~357 (1968)
- 11) Pinke HB, Chesters G: J Environ Qual 2 29~45 (1973)
- 12) Steen WC, Paris DF, Baughman GL: Water Res 12 655~657 (1978)
- 13) Hiraizumi Y, Takahashi M, Nishimura H: Environ Sci Technol 13 580~584 (1979)
- 14) Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA: Water Res 13 241~248 (1979)
- 15) Conway RA, Whitmore FC, Hansen WJ: Conway RA (ed) Environmental risk analysis for chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York 61~84 (1982)
- 16) Lindstrom FT, Boersmal L, Gardiner H: Soil Sci 106 107~113 (1968)
- 17) Lerman A, Lietzke Ta: Limnol Oceanogr 20 497~510 (1975)

Topics

第25回分析機器展 開催さる

第25回分析機器展は、3月2日(月)~5日(木)まで、東京・晴海の国際貿易センターで開催された。今年は天候にもめぐまれ、約2万5,000人の来場があった。参加企業は74社と昨年並みであったが、会場面積は昨年の約30%増と西館全部を使用して開かれた。日立グループは「ハイテク時代をリードする技術の日立」をテーマに、分光光度計、液体クロマトグラフ、質量分析計など多数の新製品を発表展示した。



特に人気を博した製品は、Z-9000形多元素同時分析原子吸光光度計で、世界初の前処理付き多元素同時分析ということもあって、ユーザはもちろんのこと同業他社の注目を集めた。3月とはいえ外はまだ寒さの残る季節ではあったが、どこのブースも熱気に満ちており、この展示会が大盛況であったこと

とを物語っていた。

今年の特徴は円高を反映して、高級(高額)な輸入品が多数出品され、我が国も国際化が順調に進んでいる。

新技術を応用したT-5000形膜厚測定装置は、目的が半導体分野に限られていたが、原理としては、FT-UVを利用しており、一般分析計として将来顕微分光としての製品化が期待できると研究者の関心を集めた。

一方、分析展と併行して開催された「応用スペクトロメトリー東京討論会」も活発な討論が行なわれた。新しい報告としては、超臨界クロマトグラフィー(SFC)の発表があり、今後の展開が期待されている。

来年も今回と同じ会場で2月29日(月)から4日間、開催される予定である。

(神道千秋 記)

流通式化学計測法の革新

——フローインジェクション分析法による水質自動連続測定

Innovation in Chemical Instrumentation Using Flow Process——Automation of Continuous Water Quality Measurement by Flow Injection Analysis

伊永 隆史*

(昭和61年8月20日受理)

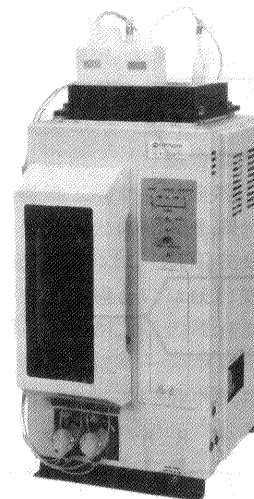
1. はじめに

クロマトグラフィーは、汙紙や薄層を利用したものから充填カラムを利用したガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーへと進歩し、今日最も汎用性ある分離分析法としての地位を築いている。そして、中空カラムを利用したキャピラリークロマトグラフィーや超臨界流体クロマトグラフィーなどへとさらに発展しつつある。これと同様に、次代の分析化学はピーカーやフラスコを用いた回分式操作による従来の化学分析から、流通式操作による化学計測へと急速に変貌していく兆しが見えてくる。図1は、二連式ポンプを用いた場合に構成できる流通式化学計測プロセスの例を示したものであるが、なかでもフローインジェクション分析法(FIA)は省力・省資源・省エネルギーという社会的要求にかなった迅速、簡便、正確な新しい概念の自動分析法として1975年に発表されたのを契機に、10年間にわたって指数関数的に論文数が増えている¹⁾。FIAは、

- (1) 検出試薬溶液を定流量ポンプによって内径0.5~1mmのテフロン管へ連続的に流し (flow),
- (2) 途中の注入部から μl 量の試料溶液を注入し (injection),
- (3) テフロン反応管中で反応を行った後フローセルを付けた分光光度計や電気化学検出器などを用いて検出する (analysis) 方法

で、臨床検査、品質管理、工程計測、農業分析、環境測定などに関連した多数検体の処理や連続モニタリングを必要とする分野で広範な用途開発が期待されている。

自動分析法は、これまで回分式の手分析操作のプロセスをそのまま自動機器化したものが主で、臨床検査分野などで普及してきたTechnicon社のオートアナライザーは空気分節流れを利用したパッチフローによる新方式のものど位置付けられていた。連続流れ化は化学分析の操作を流通式プロセスで行えるため、多数の操作や複雑な反応を行うのに適した方法といえ、装置化する場合も可動部分が少なくすみ、動くのは溶液の方という特徴がある。FIAは空気分節のない層流下の連続流れ系の性質を意識的に利用し、テフロン細管を管型反応器に見立てた流通式分析法で、一定流速の試薬流れをもって容量計測を行い、一定量の試料溶液を流れに注入し、テフロン反応管をもってピーカーやフラスコに代え、それらの組み合わせでもって混合と反応制御



K-1000形日立フローインジェクション分析装置

を合理的に、かつ時間的に精密に行っている。このため、FIAはあらゆる湿式化学分析の操作を流通式プロセスで行える実用性の高い化学計測法との評価を得ている。

本稿では、流通式プロセスによる化学計測法(図1)の中からFIAに重点を置き、その展開が望まれている各分野のうち、特に環境分野で水質総量規制の対象となった化学的酸素要求量(COD)測定²⁾を中心に、リン、窒素をはじめとする水質汚濁成分への展開について、筆者らの一連の研究に関する発展の経緯を踏まえ段階を追って述べることにする。

2. 単一流路での基礎検討——純粋基礎研究段階

筆者は、比較的早い時期からFIAに着目し、水質の有機汚濁の指標の一つであるCODを対象として、複数の酸化剤を用いて基礎および応用研究を展開した。さらに実際面での幾つかの問題点を新たな観点から逐次検討、克服し実用的な試作装置の開発研究へと発展させつつある³⁾。

ところで、我が国ではCODの公定分析法に100℃における酸性過マンガン酸カリウム消費量(COD_{Mn})³⁾が採用されていることから、まず図2のような単一流路のFIA装置を身近にあるポンプなどを使って組み立てることで研究は始まった⁴⁾。硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液をポンプでテフロン管へ送液し、20 μl の試料溶液をマイクロシリンジで注入、室温で反応を行わせ赤紫色の過マンガン酸カリウムの退色現象をフローセルを付けた分光光度計を用い525nmで

* 岡山大学 工学部 助手(岡山大学環境管理センター技術開発室長併任) 工博

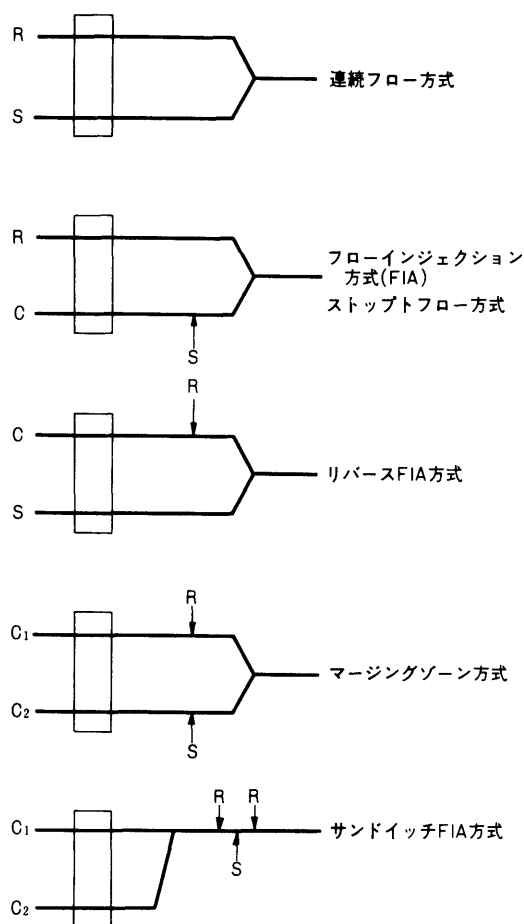
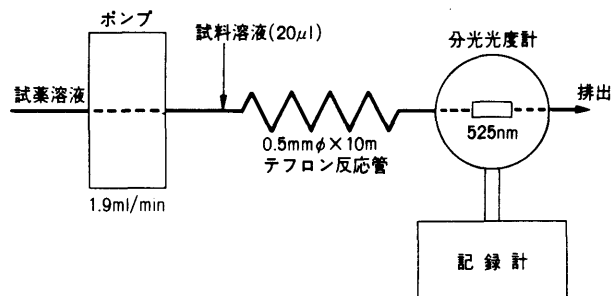
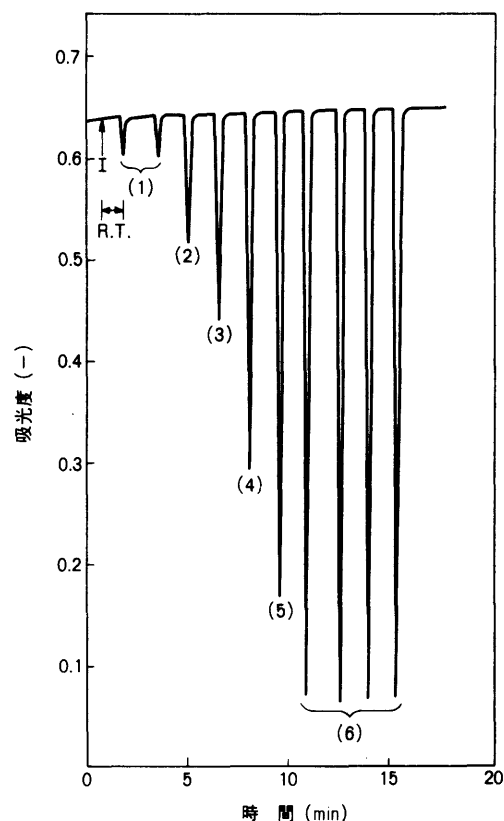


図1 二連式ポンプを用いる流通式化学計測プロセスの例

検出することとした。FIAの原理によるCOD測定としては初めての試みであったが、図3に示すシュウ酸ナトリウム溶液を標準とした場合の検討結果から本研究の発展性が感じられた。当然のことながら、室温での反応ではFIAによるCOD値が公定法と一致せず、しかも単一流路では希釈による空試験ピークが大きいといった初歩的な問題も幾つかあった。しかしながら、FIAに基づくCOD測定は

- (1) テフロン細管内を流れる酸化試薬溶液中へ排水試料を注入、
 - (2) 細管内の層流速度分布により試料ゾーンを円管内へ対流分布させ、試薬—試料界面での拡散により適正に混合、
 - (3) 精密に制御された反応時間ののち、再現性のあるピークを得る、
- ことを特徴とする流通式化学計測法であるから、たとえ反応時間は長くても試料の分散制御が適切であれば、その特徴を十分に発揮できると思われる。

このような予見に基づき、公定法との相関性を確保するため反応温度を上げ、反応時間を長くするための基礎検討に移った。図4は内径1mmのテフロン細管内を2m流動した時の着色試料ゾーンの分散挙動を示したもので、水をキャリアー液とした場合にはある一定流速の範囲で試料ゾー

図2 単一流路のFIA装置⁴⁾図3 測定結果⁴⁾: (1)0, (2)21, (3)43, (4)86, (5)130および(6)170mg-COD_{Mn}/lのシュウ酸ナトリウム溶液

ンの広がりや抑制される現象が認められる。このときの流動は、層流下における円管内流動理論に従っていることを確認しているの、FIAにおける試薬—試料溶液間の混合と反応は、テフロン細管内での試料ゾーンの対流分布と砲弾状に細く長く尖った広大な界面での相互拡散に主として起因していると結論づけられる。したがって、これらを適正に制御してやれば試料ゾーンの分散は移動距離が長くてもある程度抑制できるはずである⁵⁾。

次にFIA装置として組み立てる際には、COD_{Mn}測定で

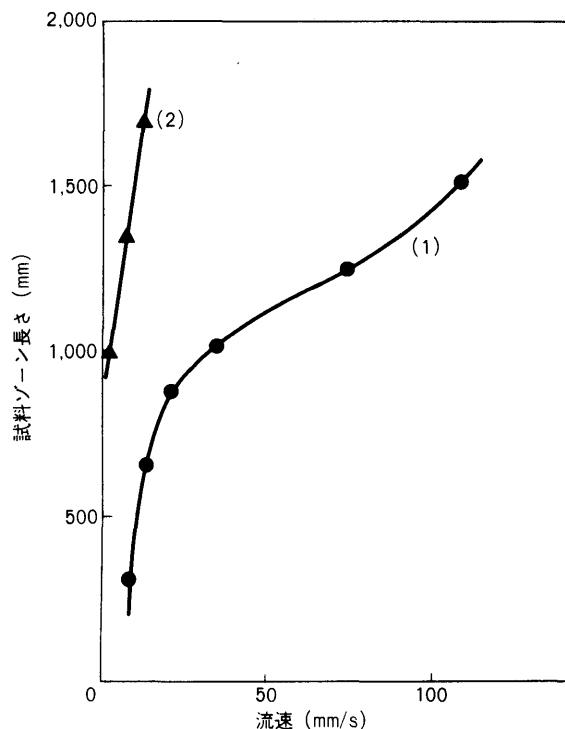


図4 テフロン直管内での着色試料ゾーンの広がり(目視観察)
(1)キャリアー液：水、(2) キャリアー液：グリセリン/水
(50/50)

100℃の高温加熱を必要とするため、テフロン管内の反応液の沸騰・気泡発生がフローセルを用いた吸光光度検出で妨害となることを考慮し、フローセルの直後に背圧管として内径0.25mm程度のテフロン管を数メートルつなぐこととした。FIA装置の操作圧力はHagen-Poiseuille式を変形した次式で表現できることが分かった⁶⁾。

$$\Delta p = 32\mu L u D^{-2} \dots\dots\dots(1)$$

これらの知見より、長い移動距離や滞留時間を経た場合でも、管径と流速とを的確に選べばFIAによるCOD測定は可能との見通しが得られた。しかしその一方で、細管内での流動には解明すべき要因が多く、管壁の粗面度やジョイント接続部の形態、テフロン反応管の巻き方、液温なども試料ゾーンの分散に大きく影響することが断片的にはあるが徐々に分かってきた⁷⁾。

このように、流通式化学計測法では化学反応をテフロン細管やガラスキャピラリー中で行わせるため、注入された試料ゾーンの流動と拡散・混合などに関する基礎的研究が重要な意味をもつ。それゆえ、FIAシステムの最適化を目的として内径1mm以下の毛細管中へ着色試料溶液を注入することにより、実験と理論の両面から流動状態の解析を進めている。この研究はFIAをはじめとする流通式化学計測プロセスの設計に役立つことはもとより、化学物質の分子拡散係数を簡易に測定する方法論を提供するほか、医用工学や分離工学・流体工学の分野でも活用が見込まれるなど、化学工学的アプローチに多くの成果が期待されている⁸⁾。

同様の単一流路の装置で、重クロム酸カリウムの硫酸(1+2)溶液を流し、100℃で30分間反応させ、445nmで検出した場合には公定法との相関もあったので⁹⁾、生産現場での発生源監視などを目的とした用途開発を期待して、別途発光ダイオードをフォトダイオードとの組み合わせによる検出システムなども検討している。

3. 二流路での実際の検討——目的基礎研究段階

二連式高圧マイクロポンプ、サンプリングバルブ、恒温油槽、フローセル付き分光光度計などの市販高速液クロ用品を組み合わせ、図5に示すような二流路式の実験的なCOD測定用FIA装置を開発し、まず過マンガン酸カリウムを用いD-グルコースを標準として操作条件を確立した¹⁰⁾。下水・し尿等¹¹⁾、実験室廃液¹²⁾、大学工程排水¹³⁾、工場排水^{14)~17)}などにつき公定法との相関を検討し、おおむね一致した値が得られることを実証した(表1)。

この方法により、染色・ノリ抜きなどを随時行うため、水質変動の著しい繊維工場から一定時間ごとに採取した排水試料について、公定法との相関を調べた結果を図6に示す¹⁷⁾。同図から分かるように、COD成分の内容や量が大幅に変動する特性を有する場合には統計処理を行っても一次回帰式が原点を通らないが、この原点からのずれは活性汚泥処理された排水のように均一の水質が得られるときにはほとんど生じない。また、この排水試料中には標準物質として用いたD-グルコースやラクトースよりも全般的に酸化されにくい物質が含まれていたため、一次回帰式の傾きが小

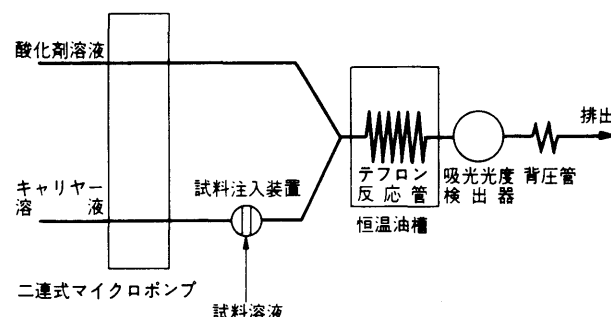


図5 二流路式のCOD測定用FIA装置概略図

表1 過マンガン酸カリウムを用いるFIA法と公定法との相関性

試料	測定精度 (変動係数)	一次回帰式**	相関係数
下水・し尿等 ¹¹⁾	0.5%	$y = 1.01x - 11$	0.99
実験室廃液 ¹²⁾	0.5	$y = 0.87x + 95$	0.93
大学工程排水 ¹³⁾	0.5	$y = 0.67x + 18$	0.98
工場排水 A ¹⁴⁾	0.8	$y = 0.61x + 12$	0.99
// B ¹⁵⁾	1.0	$y = 0.94x - 2.0$	0.99
// C ¹⁶⁾	0.6	$y = 0.81x + 8.5$	0.96
// D ¹⁷⁾	0.6	$y = 0.68x + 26$	0.97

** x: 公定法COD(Mn)値、
y: FIA(Mn)法COD値

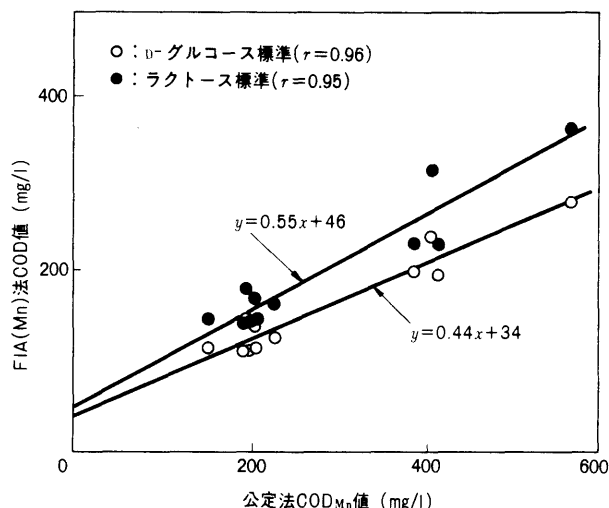


図6 繊維工場排水の公定法とFIA (Mn) 法との相関図¹⁷⁾

さくなったものと思われる。この現象は表1に示すように、化学、食品、機械などの多種類の工場排水を一括して統計処理した場合（工場排水D）でも同様に認められた¹⁷⁾。

欧米では、大部分の国で重クロム酸カリウムを用いるCOD_{Cr}法¹⁸⁾が常用されていることから、図5の二流路式で酸化剤溶液の流路から重クロム酸カリウムの硫酸（1+1）溶液をキャリアー溶液流路から水を流してFIAを試みた。試料は100 μ lを水キャリアー中へ注入し、テフロン反応管（内径0.5mm、長さ50m）中、120℃で約20分間加熱した場合の標準D-グルコース溶液の測定結果は図7に示すとおりである¹⁹⁾。単一流路で蒸留水を試料として注入した場合の空試験ピークも消え、電気的な感度向上が容易に実現できるため、

表2 重クロム酸カリウムまたは硫酸セリウム(IV)と公定法との相関性

酸化剤	試料	測定精度 (変動係数)	一次回帰式***	相関係数
K ₂ Cr ₂ O ₇	工場排水 A ⁶⁾	1.3%	$y = 0.95x' + 20$	0.99
//	// B ¹⁹⁾	0.4	$y = 1.12x' - 8.3$	0.99
//	// B ¹⁹⁾	0.4	$y = 0.83x' - 8.9$	0.99
//	大字工程排水 ¹⁹⁾	0.4	$y = 1.17x' - 2.9$	0.98
//	// ¹⁹⁾	0.4	$y = 0.80x' + 0.04$	0.99
Ce(SO ₄) ₂	工場排水 C ²⁰⁾	1.0	$y = 1.22x' + 3.0$	0.98
//	// ²⁰⁾	1.0	$y = 0.48x' + 16$	0.72

*** x : 公定法COD_{Mn}値

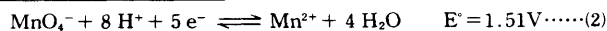
x' : 公定法COD_{Cr}値、

y : FIA(Cr)法またはFIA(Ce)法COD値

FIAでは水キャリアーの流路をもつ二流路式の方が単一流路に比べ有利といえよう。この場合の測定精度は変動係数で0.4%、検出限界濃度は5 mg/l、測定速度は1時間に15検体であった。各種の工場排水などを一括統計処理した場合の公定法との相関は表2に示すとおりで、40検体の食品工場排水についてCOD_{Mn}公定法との相関性を評価した結果を図8に示す。同様にCOD_{Cr}法との相関を求めたところ、一次回帰式は $y = 0.72x + 6.7$ 、相関係数 $r = 0.97$ であった¹⁹⁾。

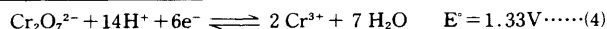
マンガンやクロムは公害性重金属であることを重視し、次式に示す酸化還元電位を考慮し

Mn (VII) / Mn (II)



$$E = 1.51 - 0.093\text{pH} + 0.012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \cdots (3)$$

Cr (VI) / Cr (III)



$$E = 1.33 - 0.135\text{pH} + 0.0097 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \cdots (5)$$

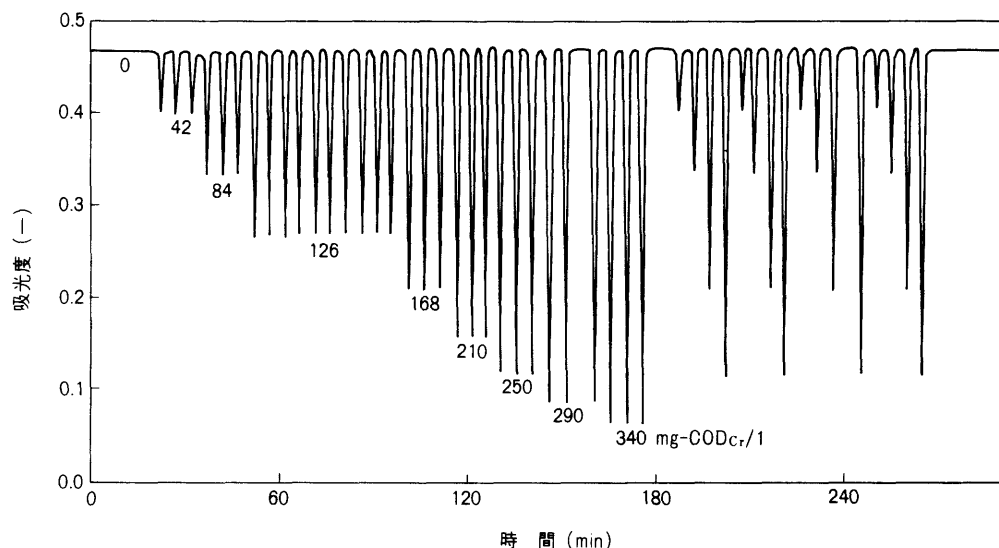
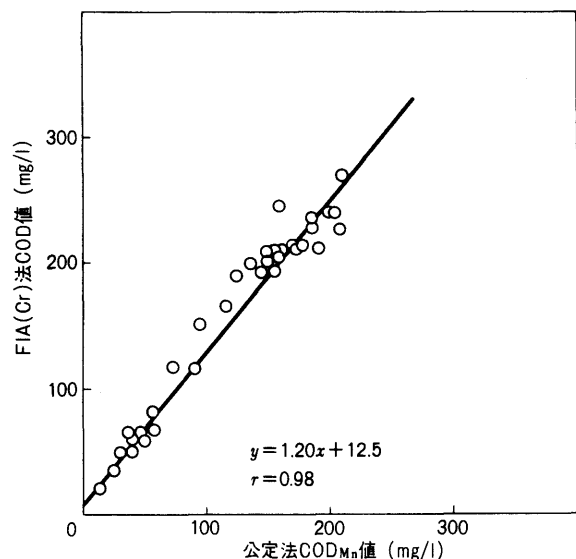
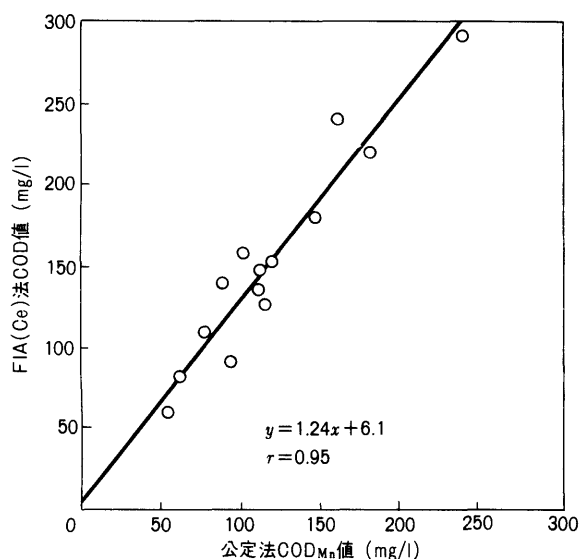


図7 重クロム酸カリウムを用いる二流路式FIA装置での測定例¹⁹⁾

図8 食品工場排水の公定法とFIA (Cr) 法との相関図¹⁹⁾図9 大学食堂排水の公定法とFIA (Ce) 法との相関図²⁰⁾

Ce (IV)/Ce (III)



$$E = 1.61 + 0.058 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right) \cdots (7)$$

従来のCOD測定ではほとんど実績のないセリウム (IV) を用い、図5のFIA装置に適用した²⁰⁾。セリウムはランタニド系列の希土類元素で、毒性もほとんどないことが知られているため、安全な試薬を用いるCOD測定法として将来性があると思われる。同図において酸化剤流路から硫酸セリウム (IV) の希硫酸溶液、キャリア流路から水を流し、100~120℃に加熱したところ、公定法と比較的良好な相関が得られることが明らかになった(表2)。なお、セリウム (IV) は過マンガン酸塩や重クロム酸塩に比べて酸化力が強いので、D-グルコースでは反応条件の影響がほとんど現われず、

表3 二流路式FIA装置によるCOD測定の実験条件比較

酸化剤	KMnO ₄ ¹⁷⁾	K ₂ Cr ₂ O ₇ ¹⁹⁾	Ce(SO ₄) ₂ ²⁰⁾
使用酸濃度	10% H ₂ SO ₄ + 20% H ₃ PO ₄	50% H ₂ SO ₄	2% H ₂ SO ₄
反応温度 (℃)	100	120	100
反応コイル (mm)	0.5 φ x 50000	0.5 φ x 50000	0.5 φ x 20000
流量 (ml/min)	0.4	0.6	0.4
反応時間 (min)	30	20	12
検出波長 (nm)	525	445	320
検出限界濃度 (mg/l)	5	5	2
妨害許容限度 (Cl ⁻ mg/l)	< 200	< 100	Negligible
試料量 (μl)	30	100	50
測定速度 (検体/時)	10	15	20
測定精度 (c.v.%)	0.6	0.4	1.0
標準物質	D-グルコース、ラクトースなど	D-グルコース	L-グルタミン酸 + ラクトース (5:1)

ラクトースでも反応条件による酸化率の差が明確には現われなかったため、有機化合物の酸化挙動に関する研究成果²¹⁾からL-グルタミン酸とラクトースを選び、5:1の重量比で混合したものをCOD標準物質として用いることとした。図9は14検体の大学食堂排水について統計処理を行い、COD_{Mn}公定法との相関を調べた結果を示している²⁰⁾。

二流路構成のFIA装置を用い、3種類の酸化剤についてそれぞれ確立した実験条件をまとめ、比較のため表3に示す。酸化反応液の組成をはじめとし、反応温度、反応コイル長、反応時間などはいずれも各酸化剤の酸化還元電位を正確に反映した結果となっており、酸化剤としての硫酸セリウム (IV) の有用性が明らかになった。なお、いずれの場合も測定精度が変動係数で0.4~1.0%程度と、非常に高いことは注目すべきことで、測定中に周辺環境との汚染原因物質の得失がなく、しかも反応条件を精密に制御可能なFIA法ならではの特徴として、測定精度に問題があるCOD_{Mn}公定法の抜本改正に示唆を与えうるのに十分なものといえよう。

4. 連続化・自動化・高感度化・システム化の試み——応用研究段階

FIA法は連続化・自動化が比較的容易に達成できるため、水質の連続モニタリング装置としての用途開発が期待される。そこで、図5の試料注入部を自動切換式の二連八方サンプリングバルブに変え、過マンガン酸カリウムを用い大学工程排水のCOD自動連続モニタリングを試みた結果の一部を図10(a)に示す。この反応系では、二酸化マンガンが副生により流路の閉そくが起こるため、リン酸を添加して防止するが¹⁷⁾、これも完全とはいえず排水によっては1週間以上の連続運転は難しいものもあることが分かった。ただし、公定法との相関性さえ正確に把握すれば、沈殿生成のない重クロム酸カリウムや硫酸セリウム (IV) を用いて自動連続モニタリングを行うことは決して難しいことではない。

FIA法による連続モニタリングは1時間に8~10回測定できるので、総量規制用の回分式COD自動測定装置が1時

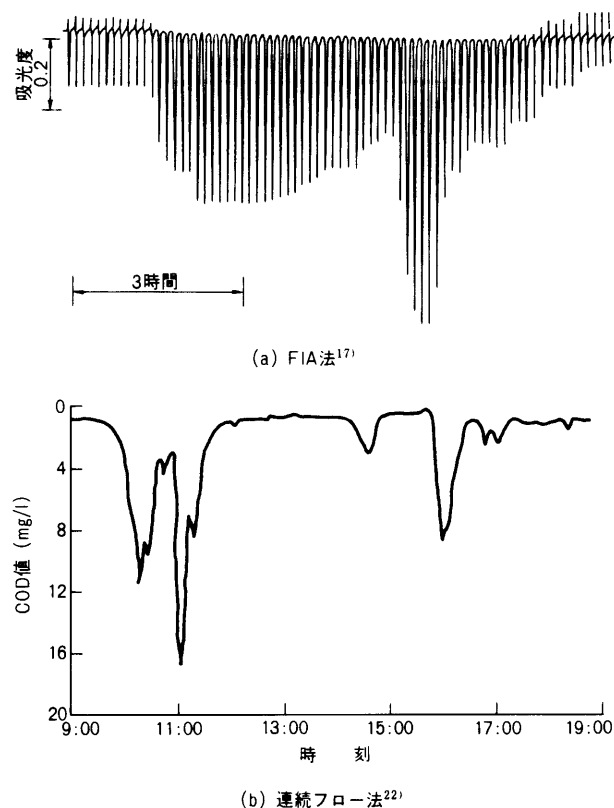
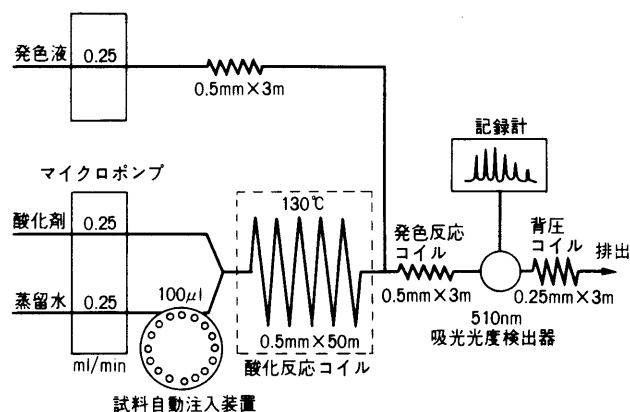


図10 大学工程排水の自動連続モニタリング例

間に1回しか測定できないことを考慮すると、大学工程排水のように短時間のうちに水質が大きく変動するような特性を有する場合には、回分式のものでは不十分といわざるをえない。もちろん、完全に連続した応答性能をもつ連続フロー法によるCOD自動連続モニタリングの方が好ましいが、時々ベースラインのチェックが必要なることを考え合わせると、FIA法との差はほとんど見当たらない。図5の二流路式FIA装置において、試料注入部を取り去り、酸化剤流路から硫酸酸性重クロム酸カリウム溶液、キャリアー流路から排水試料を直接かつ連続的に流した場合の測定結果を図10(b)に示した²²⁾。装置工学的にみた場合には、試料注入部をもたない連続フロー法の方が有利といえるが、どちらの場合でも排水中の懸濁物質はトラブルの原因となるので、100メッシュ程度のフィルターであらかじめ排水を汙過しておく必要がある。

FIAピークをコンピュータで処理し、COD測定の全自動システム化を図ることは容易で、しかもこれにより、高感度化と高精度化を同時に達成できるので、完成したFIA装置ではこの種のシステム化は不可欠と思われる²³⁾。

さらに、従来COD値を測定するのが困難とされていた河川水をはじめとする環境水試料のCOD測定へ応用する目的で、図11に示すような三流路式のFIA装置を考案した²⁴⁾。すなわち、酸化剤を直接比色したのでは検出感度向上に限界があることから、酸化反応終了後、新たに発色試薬を加える三流路式により高感度化を達成した。この後発色工程をもつFIA装置により0.1～5 mg/lのCOD測定が可能となり、



低汚染河川水、雨水、水道水、イオン交換水などの多くの環境水試料についてCOD値が得られた。この方法は現存するCOD測定法としては最も高感度な方法といっても過言ではない²⁴⁾。

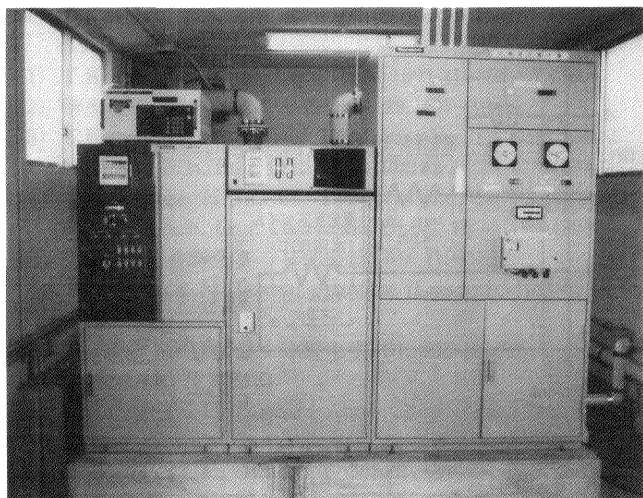
FIAによるCOD測定の実用化に当っては、標準物質の設定が重大な意味をもつ。そこで、45種類の一般的な有機化合物について酸性過マンガン酸カリウムによる酸化特性を詳細に調べ、反応温度と反応時間により3グループに大別できることを示した²¹⁾。この結果から、COD標準物質を選ぶ重要な指針を設定できたことの意義も大きい。むしろFIAの応用により確立した酸化挙動の解析手法が膨大な人員・時間・経費などを要するため、従来は見送られていたこの種の基礎化学研究の新しい方法論を提供したことの意義を認めたいと思う。

5. 実用的装置の試作と試験——開発研究段階

開発目標を、まずCOD自動連続モニタリング用計測器に設定した。これまでの実験室レベルでの基礎から応用にわたる研究成果を踏まえて、実用化のための試験装置をY社の協力を得て設計・製作した²⁵⁾。なお、試作に当っては、FIAの特徴を生かしながら次の諸条件を満足するよう配慮した。

- (1) 公定法COD_{Mn}値に対して、十分な相関が得られること。
- (2) バッチフロータイプの流通式分析操作の採用により、反応時間30分でも1時間に10検体近くの連続測定が可能で、常時監視に適すること。
- (3) 市販の回分式COD自動測定装置に比べ、試薬の使用量及び測定後の廃液量が少ないこと。
- (4) 塩化物イオンの影響を受けにくく、銀塩などの添加は必要ないこと。
- (5) 測定波長の切換えにより、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸セリウム(IV)のいずれでも使用できること。
- (6) 装置は小型・全自動で、操作が簡単であること。
- (7) 少なくとも1週間の無人運転が可能であること。

試験装置は図12に示すように、岡山大学環境管理センター内に、総量規制用回分式COD自動測定装置と隣接して設置された。これまでの試験結果によると、酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いた場合には、リン酸を添加して

図12 FIA方式COD自動計測試験装置²⁵⁾

左：試験装置と自動戸過ユニット（下部）
 中：総量規制用回分式COD自動測定装置
 右：流量計と操作制御ユニット

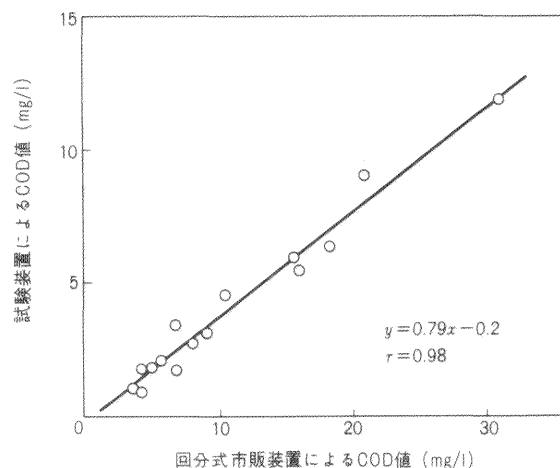
も二酸化マンガンの副生が完全には避けられないため、1週間の連続運転は難しい状況となっている。しかし、酸化剤として、重クロム酸カリウムや硫酸セリウム(IV)を用いた場合には、所期の目的どおり無人で1週間以上安定して連続運転できる見通しが得られた。この際、流通式プロセスによる試験装置で得られたCOD値と回分式プロセスによる市販装置で得られたCOD値とを、それぞれの酸化剤について比較した結果を図13に示した。市販装置は酸性過マンガン酸カリウム法によっているが、試験装置のCOD値と良い相関が認められる。なお、試験装置では100メッシュのステンレスフィルターによる排水試料の前戸過を行っているが、今回試料とした大学工程排水では戸過による影響はほとんど見い出せなかった。しかしながら、一般排水を対象に考えると、試料の前処理は今後の大きな課題になると思われる。

6. 各種水質成分への応用

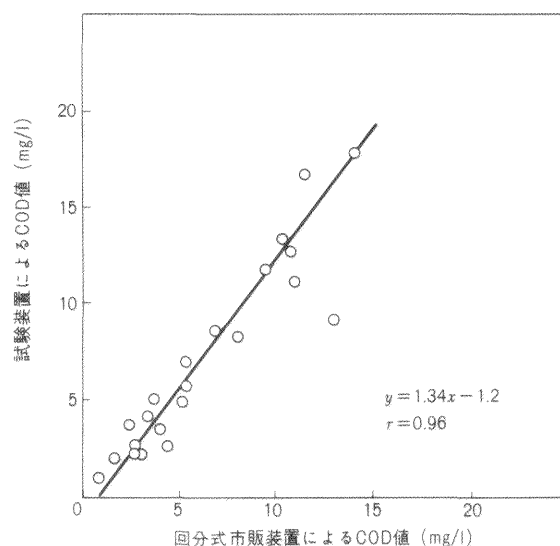
FIA法によるCOD測定に関する一連の研究で蓄積したノウハウを応用して、環境中の水質成分測定への用途開発を試み、良い結果が得られている。

湖沼や内湾などの閉鎖性水域の富栄養化現象の進行のため、その対策に大きな関心が集まっている。リン・窒素への応用について次に述べる。図14(a)にはFIA法により全リン測定を行う簡潔な装置を示している^{26),27)}。オルトリン酸以外のリン化合物を酸化分解するため、ペルオキソ二硫酸カリウムを含む酸化試薬溶液中へ試料を注入し、高温高压下で完全にオルトリン酸イオンにまで分解した後、モリブデン酸アンモニウムを含む発色試料溶液と混合してモリブデン青法により、全リンの測定を行うものである。同図(b)は公定法とFIA法による全リン測定結果の相関を示したもので、極めて良い一致が認められる。このFIA装置は連続運転での安定性が優れているので、排水中の全リンの連続モニタリング装置としての利用が期待される。

図15(a)はやや複雑な装置構成になっているが、FIA方式に



(a) FIA(Cr)法



(b) FIA(Ce)法

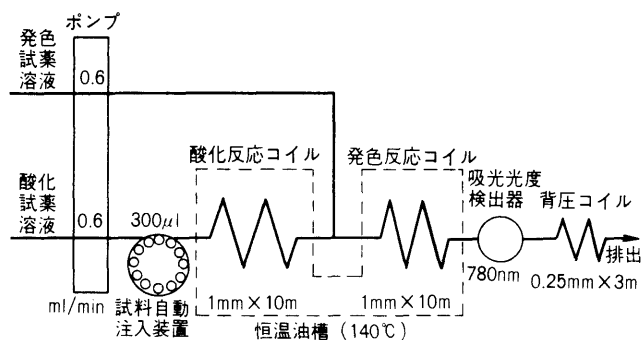
図13 試験装置と市販装置によるCOD値の比較

より硫酸ヒドラジン還元—ナフチルエチレンジアミン法で全窒素測定を行ったものである。手分析の公定法では再現性が乏しく熟練者でなければ使えないといわれている分析法に、FIAの特徴が生かされ、同図(b)に示すように公定法(220nmにおける硝酸イオンの紫外吸光度法)との相関も優れている²⁸⁾。

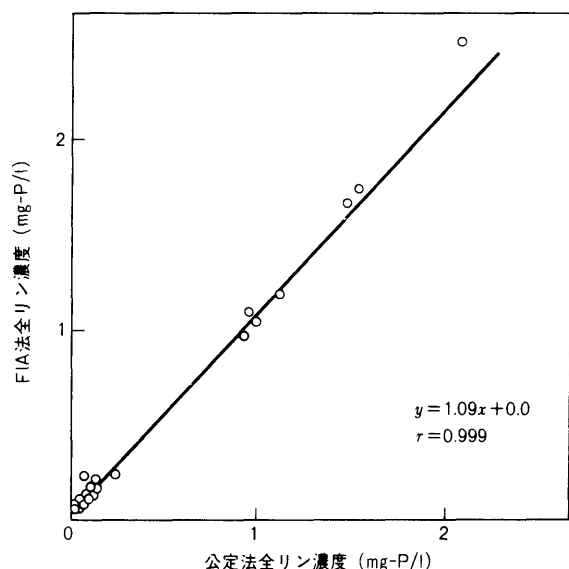
このように、手分析では高い測定精度や再現性を得ることが難しい酸化還元電位の精密な制御を必要とする分析法においても、流通式分析プロセスの採用は満足すべき結果を与えるので、今後この種の研究開発が盛んになることを望みたい。この他にも河川水や排水を対象として、鉄、アルミニウム、ホウ酸、ケイ酸塩、硫酸塩²⁹⁾などへの応用が試みられている。

7. おわりに

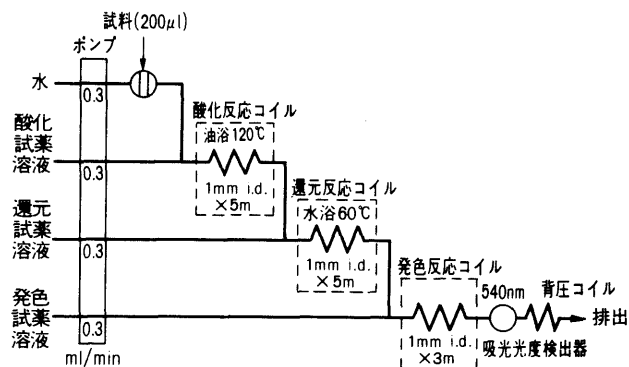
FIAによる水質自動連続測定は、流通式プロセスのため、従来にない多くの利点をもった実用性の高い分析技術との



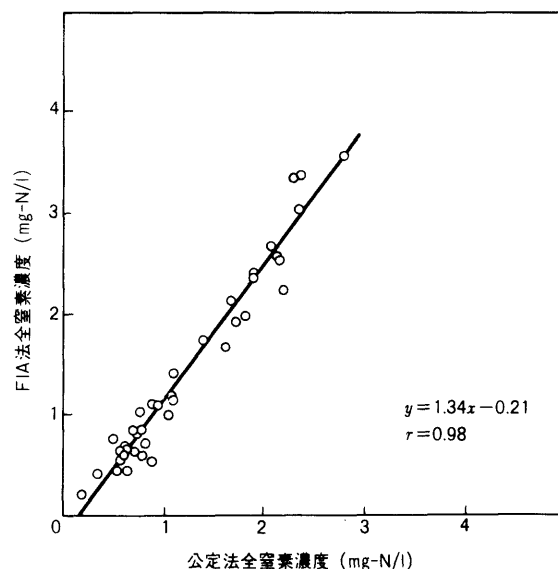
(a) FIA装置概略図



(b) 相関図

図14 FIA法による全リン測定^{26),27)}

(a) FIA装置概略図



(b) 相関図

図15 FIA法による全窒素測定²⁸⁾

見方ができ、迅速な応答特性を生かせば活性汚泥処理などのプロセス制御に利用できるオンライン計測システムへの発展性も期待できよう。なかでもFIA方式によるCOD計については、昭和59年度において水質総量規制制度で現在認可されているCOD計（酸性法、アルカリ性法）、TOC計、TOD計、UV計の4機種ほかに、新しい方式によるものについても適用性を検討し、適宜追加するための調査が環境庁で開始されたようである³⁰⁾。また、FIA方式による全リン・全窒素測定装置は既に市販され、話題を呼んでいる。

最後に、このような多くの特長をもつFIA法をはじめとする流通式化学計測法が、ますます発展・普及し分析化学上の技術革新となりうることを願うとともに、この分野でのハード面及びソフト面での情報交換を主な目的とした「フローインジェクション分析研究会」（世話人代表 石橋信彦 九大教授）が結成され、300人近くの会員が大きな希望を抱きながらFIA法の普及発展に尽力していることを特に明記

しておきたい。

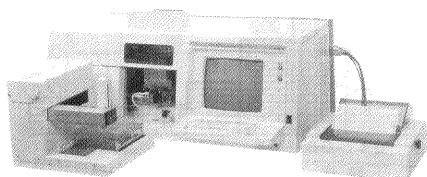
参考文献

- 1) J.Ruzicka, E.H. Hansen: Anal. Chim. Acta, **179**, 1 (1986)
- 2) 伊永隆史: ぶんせき, 686 (1984); FIA研究会会誌, **2** (1), 5 (1985); 京都大学博士論文 (1985)
- 3) JIS K0102 (1981)
- 4) 伊永隆史: 分析化学, **29**, 222 (1980)
- 5) T.Korenaga, H. Yoshida, T.Takahashi: Proceedings of the 7th International Symposium on Capillary Chromatography, p.689 (1986)
- 6) T.Korenaga: Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 1033 (1982)
- 7) 伊永隆史, 横田陽, 高橋照男: 第44回分析化学討論会講演要旨集, p.91 (1983)
- 8) 伊永隆史: 化学工学, **50**, 729 (1986)
- 9) 伊永隆史, 井勝久喜: FIA研究会会誌, **1** (2), 21 (1984)

- 10) T.Korenaga : Chem. Biomed. Environ. Instrum., **10**, 273 (1980)
- 11) T.Korenaga : Anal. Lett., **13A**, 1001 (1980)
- 12) 伊永隆史, 井勝久喜 : 分析化学, **29**, 497 (1980)
- 13) T.Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake, T. Takahashi : Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ., **14**(2), 119 (1980)
- 14) T.Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake, T. Takahashi : Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ., **15**(1), 111 (1980)
- 15) 伊永隆史, 井勝久喜 : 日化会誌, 616 (1981)
- 16) T.Korenaga, H. Ikatsu, Analyst (London), **106**, 653 (1981)
- 17) 伊永隆史, 井勝久喜 : 分析化学, **31**, 135 (1982)
- 18) ASTM D1252 (1978)
- 19) T.Korenaga, H. Ikatsu : Anal. Chim. Acta, **141**, 301 (1982)
- 20) T.Korenaga, K. Okada, T. Moriwake, T. Takahashi : The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 01A16 (1984)
- 21) T.Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake, Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 2622 (1982)
- 22) T.Korenaga, T. Moriwake, T. Takahashi : Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ., **20**(1), 45 (1985)
- 23) 伊永隆史, 井勝久喜 : 分析化学, **31**, 517 (1982)
：伊永隆史 : 化学領域のパソコン1", 丸善, p.111 (1984)
- 24) 伊永隆史, 井勝久喜, 森分俊夫, 高橋照男, 桐栄恭二 : 第43回分析化学討論会講演要旨集, p.33 (1982)
- 25) 伊永隆史, 高橋照男 : 環技協ニュース, **5** (1), 11 (1984)
- 26) 伊永隆史, 岡田公子 : 分析化学, **33**, 683 (1984)
- 27) 伊永隆史, 漁野美由紀, 吉田博史, 高橋照男 : 第47回分析化学討論会講演要旨集, p.39 (1986)
- 28) 伊永隆史, 岡田公子, 漁野美由紀, 高橋照男 : 日本分析化学会第34年会講演要旨集, p.581 (1985)
- 29) 伊永隆史, 岡田公子, 横田陽, 高橋照男 : 第45回分析化学討論会講演要旨集, p.203 (1984)
- 30) 大阪府 : "昭和59年度環境庁委託業務結果報告書 (フローインジェクション方式COD計の検討)" (1985)

Topics

自動化原子吸光光度計 偏光ゼーマン法で登場！ Z-6100形 日立偏光ゼーマン原子 吸光/炎光分光光度計



Z-6100形日立偏光ゼーマン原子吸光/
炎光分光光度計
(オートサンブラはオプション)

原子吸光分析法は、クロムやカドミウムなどの重金属をはじめとする微量金属元素の定量分析に最適な方法として認められており、JISや各種法規の施行細則などに取り入れられています。したがって、上下水道の水質分析、公害物質の測定、工業材料や食品の品質管理など、微量金属の定量分析を必要とする広範な分野で利用されています。

このたび、波長設定などの操作を全面的に自動化したZ-6100形日立偏光ゼーマン原子吸光/炎光分光光度計を発売しました。本装置は、波長設定やフレイムの燃焼条件設定をコンピュータから、自動的にを行い、従来に比べ、操作性が大幅に改善されています。また、新開発のSSC-100形フレイム用オートサンブラ (Sequential Sample Changer) は、100本の試験管をラックにセットすることができ、Z-6100形と組み合わせることによって、最大8元素までの、逐次自動測定が可能になります。

このようにZ-6100形は、偏光ゼーマン法による信頼性の高い分析と自動化による操作性の向上を図ったコストパフォーマンスの優れた装置です。

■ 特長

(1) 操作が簡単で、だれでも容易に使いこなすことができます。

8本のホローカソードランプをマウントできるランプタレットを採用しており、元素を指定すれば、ランプ位置、ランプ電流、スリット、波長および燃焼条件をコンピュータからの指令ですべて自動的に設定します。各々の条件設定精度は非常に高く、また、燃焼条件を設定するガスコントロールユニットは安全性が高く、安心して使用することができます。

(2) 偏光ゼーマン法ですから、信頼性の高い結果が得られます。

測光方式に偏光ゼーマン法を用いており、そのダブルビーム測光による安定したベースラインと、全波長補正可能バックグラウンド補正による信頼性の高いデータが得られます。

(3) CRTとの対話方式を採用した高機能データ処理

測定元素の設定や分析条件の設定のほか、吸収信号のモニタ、検量線の確認や結果の表示、あるいは結果の異常値の削除などをCRTと対話しながら行います。操作性の向上と迅速な判断を可能にしました。

(4) 最大8元素の逐次自動測定が可能です。

特別付属品のSSC-100形フレイム用オートサンブラと組み合わせることにより、最大8元素の逐次自動測定ができます。試料の位置や測定元素の順序などの条件もZ-6100形のCRT上で設定し、コントロールします。集中コントロール方式ですので、操作が分散せず、非常に使いやすくなっています。

以上述べたように、Z-6100形は次代のニーズにマッチしており、次世代に通じる原子吸光光度計として、今後共に期待される製品です。

赤外吸収スペクトルの“SIMPLE-SEARCH”による検索

IR Spectra Reference with “SIMPLE-SEARCH”

服部 和広* 木村 修武*

(昭和61年11月20日受理)

1. はじめに

赤外分析において未知化合物を同定するには、通常スペクトルの解析的および検索の手法がとられており、最終的には標準スペクトルとの対比により決定される。現在、検索システムは種々活用されており、また最近普及しているFT-IRおよびコンピュータ制御式赤外分光器は、計算機を内蔵していることからその装置に検索機能を持たすことが可能である。これら市販の検索システムは、いずれもスペクトルをコード化しライブラリー化して用いており、そのライブラリーの数も非常に多い。

このたび、日立製作所においても独特な検索システム“SIMPLE-SEARCH”が開発された。この検索システムは従来のものとはかなり異なり、スペクトル情報を最大限活用したパターン認識法によるものであり、未知試料が純物質だけでなく混合物にも適用できる特徴を有している。

本報告では、このSIMPLE-SEARCHを用いて各種ポリマーの添加剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、難燃剤など）および種々共重合ポリエステルライブラリーを作成し、これをもとに検索を行なった結果について報告する。

2. 各種ポリマー添加剤について

2.1 ライブラリーの作成

市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、難燃剤など計50種類についてKBr錠剤法又はKBr板サンドイッチ法などでディスク装備の270形赤外分光光度計で測定した。測定条件は全て統一し、“NORMAL 1”で測定してスペクトルデータを順にディスクに記憶させ（後でスペクトルとして読み出し可能な形式）、片面25個両面で50個のライブラリーを作成した。

2.2 ライブラリー内のデータ相互識別

これらのライブラリーデータの相互識別能力を、混合物成分の同定に有効な“モード1”と、純物質の同定に有効な“モード2”の2つの検索方法について調べた。検索は0から1まで評価点（相関係数に相当する値と考えられる）でprint outされるが、この評価点を0.1の幅で分割し、検索総数 $50 \times 50 = 2500$ のデータを度数分布として図1（モード1）、図2（モード2）に示す。この結果、モード1に比べモード2はより低い評価点側に分布が広がっている。高い評価点側では両モード間での差はあまりないが、若干モード1のほうが識別能力は高くなっている。

モード1および2共に全体の約90%が評価点0.6以下でありライブラリーデータ間での相互識別能力はかなり高いも

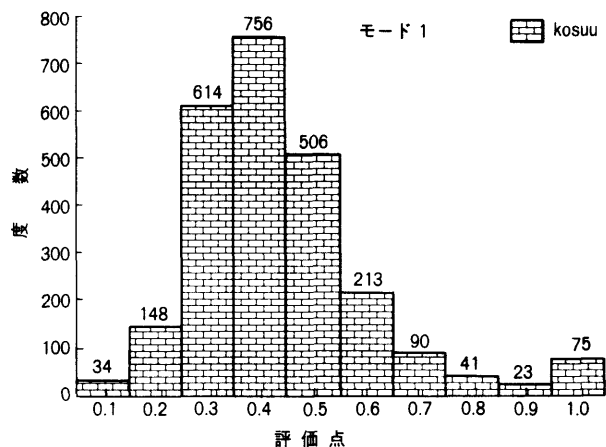


図1 各種添加剤の相互識別能力

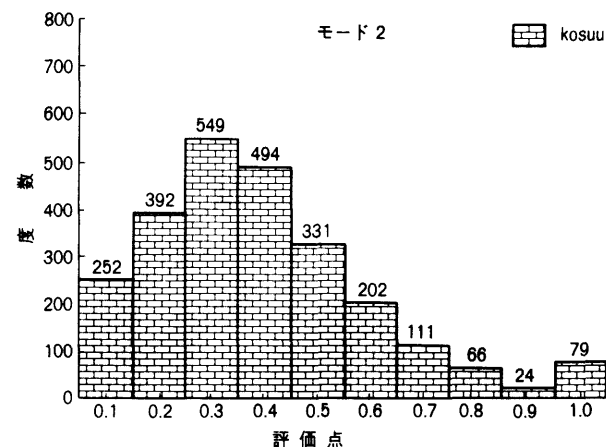


図2 各種添加剤の相互識別能力

のと判断される。

2.3 混合物の同定

試料が混合物の場合の同定能力を調べる目的でライブラリーに収めている添加剤2種類（添加剤A、B）について ①A:B=3:1, ②A:B=1:1, ③A:B=1:3 (wt比) の3種の組成比の異なる混合物を調製し、それらのIRスペクトルの検索をモード1および2で行なった。検索結果を表1に示す。

この結果、モード1の検索法は、混合物③で添加剤Aが3番目の評価点となっているが、良好な検索結果でありモー

* 東洋紡績株式会社 総合研究所 第4研究部

表1 混合物の検索結果

混 合 物	モード1				モード2			
	添加剤 A		添加剤 B		添加剤 A		添加剤 B	
	順位	評価点	順位	評価点	順位	評価点	順位	評価点
A : B = 3 : 1	①	0.961	②	0.794	①	0.943	③	0.793
A : B = 1 : 1	①	0.967	②	0.705	①	0.986	③	0.810
A : B = 1 : 3	③	0.697	①	0.955	③	0.782	①	0.934

ド2に比べて混合物の検索に適していることが窺える。混合成分の濃度が低くなると評価点は悪くなる傾向にあるが、この添加剤の組合せでは25wt%程度でも充分同定に活用可能と考えられる。

2.4 ポリプロピレン中の酸化防止剤の分析への応用

実際のポリマー添加剤分析への応用として市販ポリプロピレン中の酸化防止剤の分析にSIMPLE-SEARCHを用い、その検索能力を調べた。

まず試料約5gを、クロロホルムで約4時間Soxhlet抽出を行ない、試料中の添加剤を抽出した。この抽出物には多量のatactic PPが含まれているので、再沈法により添加剤成分の濃縮をした後IRスペクトルを測定し（図3）、検索を行なった。

検索はモード1と2の両方法について行なった。ライブラリー内の酸化防止剤の評価点を上位5個について表2に示した。

抽出物のIRスペクトルは、再沈法で濃縮しても未だ主成分としてatactic PPを含んでおり、その他に酸化防止剤以外の成分が含まれている可能性があり、また目的の酸化防

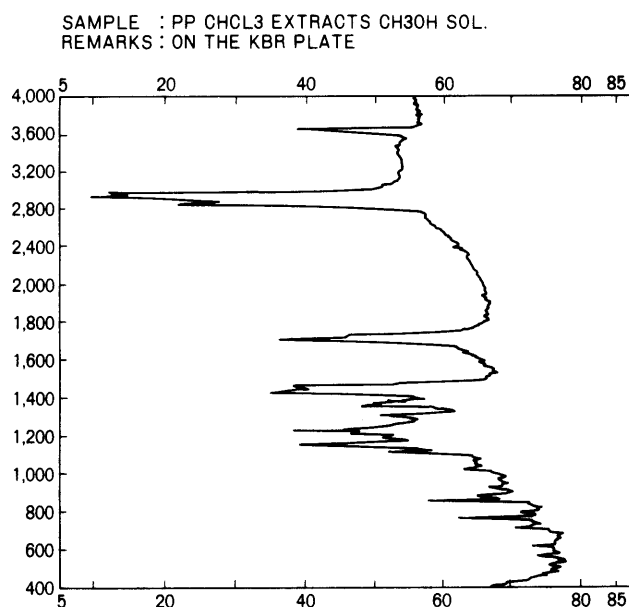


図3 ポリプロピレンの添加剤のIRスペクトル

表2 ポリプロピレン添加剤の検索結果

モード1		モード2	
化 合 物	評 価 点	化 合 物	評 価 点
酸化防止剤 B	0.703	酸化防止剤 A	0.791
酸化防止剤 C	0.679	酸化防止剤 D	0.768
酸化防止剤 A	0.667	酸化防止剤 C	0.720
酸化防止剤 H	0.505	酸化防止剤 B	0.597
酸化防止剤 D	0.504	酸化防止剤 F	0.518

*** x : 公定法COD_{Mn}値、x' : 公定法COD_{Cr}値、

y : FIA(Cr)法またはFIA(Ce)法COD値

止剤成分の濃度は低いと思われることなどから、かなり検索困難と予想される。

実際、検索した酸化防止剤の評価点は全体的に低い値となっており、信頼性に乏しいものと推察され、この結果のみから結論するのは難しい。

次の分析ステップとして、モード1および2において評価点が0.6以上の酸化防止剤（酸化防止剤A、B、C、D、の4種類）と抽出物の高速液体クロマトグラフィーを行ない、保持時間からの定性を試みた。図4に抽出物の液体クロマトグラムを示す。標準物質のピーク位置より、図4中のピーク①は酸化防止剤D、ピーク②は酸化防止剤Aとそれぞれ決定され、この結果はモード2の検索結果と良く一致している。

この分析において、SIMPLE-SEARCHの検索結果から酸化防止剤が何であるかを決定することは困難であるが、可能性の高い化合物を絞ることが出来たと考えられる。

3. 共重合ポリエステルを検索について

3.1 ライブラリーの作成

共重合組成および組成比の異なる合計21種のポリエステル

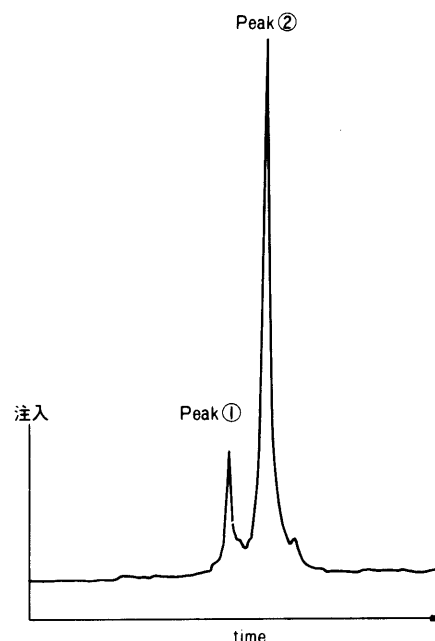


図4 ポリプロピレン中の添加剤のHLC分析（GPCモード）

表3 共重合ポリエステルを検索

(試料にCopolyester Tを用いて検索)

***** SIMPLE - SEARCH *****		
mode = 2		
threshold = 0.100		
file no.	point	compound name
1	0.983	Copolyester A
2	0.939	Copolyester B
3	0.955	Copolyester C
4	0.785	Copolyester D
5	0.855	Copolyester E
6	0.953	Copolyester F
7	0.940	Copolyester G
8	0.711	Copolyester H
9	0.858	Copolyester I
10	0.858	Copolyester J
11	0.903	Copolyester K
12	0.863	Copolyester L
13	0.872	Copolyester M
14	0.874	Copolyester N
15	0.877	Copolyester O
16	0.714	Copolyester P
17	0.835	Copolyester Q
18	0.930	Copolyester R
19	0.901	Copolyester S
20	0.994	Copolyester T
21	0.909	Copolyester U

ルについて添加剤と同様にIRスペクトルを測定し、ライブラリーを作成した。

3.2 共重合ポリエステルの検索

ライブラリー内の、ある共重合ポリエステルが他の共重合ポリエステルとどの程度識別・同定出来るかを、モード2で検索して調べた。検索結果を表3に示す。全体が類似組成の共重合ポリエステルなので0.7以上の評価点となっており、約半数が0.9以上の高い点数である。それでも同一物質に対しては0.99以上の点数であり、十分に他の類似物質と識別して検索することが可能と考えられ、この点は他の検索システムと異なり、パターン認識法を用いたSIMPLE-SEARCHの特徴と思われる。

3.3 異常スペクトルの検索

試料面積が小さいものでLambert-Beerの法則に従わないようなIRスペクトル（光の洩れなどによる）や試料が少なくて吸収の弱いIRスペクトルなどの検索結果に及ぼす影響がどの程度であるかを調べた。

図5に共重合ポリエステルの正常なIRスペクトルを、図6に赤外分光器のSample側に照射されるビーム面積の約1/2の試料面積で測定（ビームの1/2は試料に当たらずに通過）した共重合ポリエステルのIRスペクトルと、その正常スペクトルの一致度（評価点）を示した。

図7には、正常スペクトルの1/10の吸収度のIRスペクトルとその評価点を示す。

何れの場合も良好な検索結果（評価点）であり、未知試料のIRスペクトル測定においてあまり測定法に留意する必要のないことを示唆している。

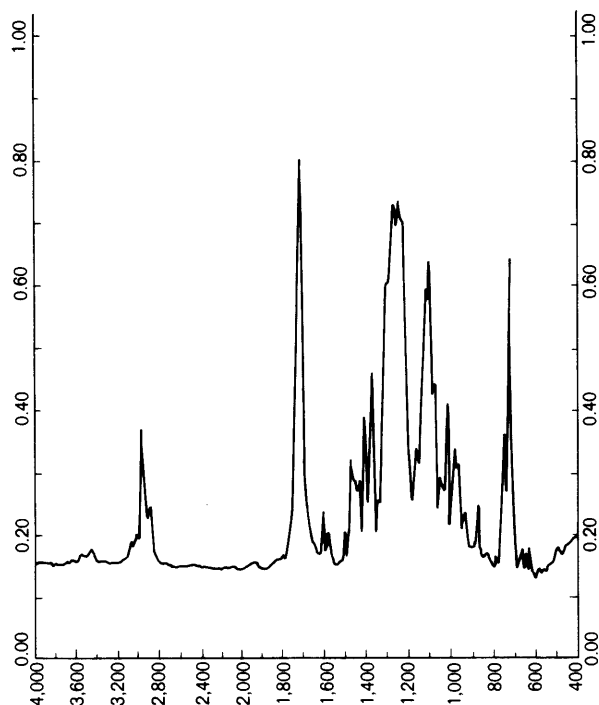


図5 共重合ポリエステルのIRスペクトル (I)

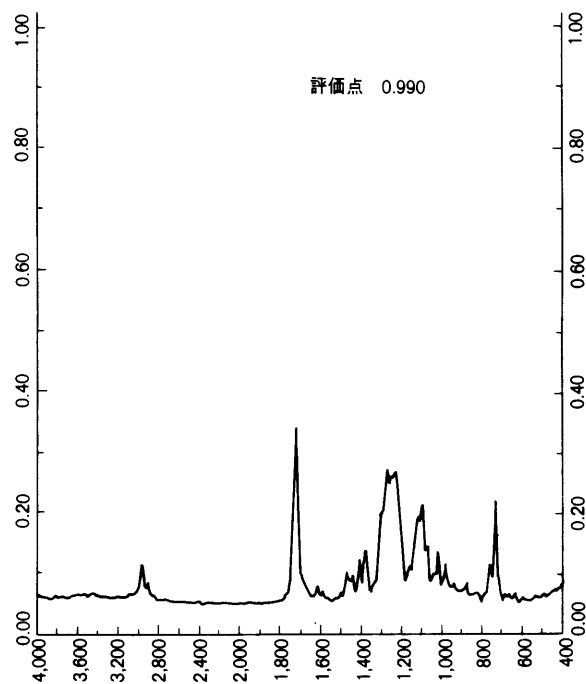


図6 異常スペクトルの検索 (I) (ビーム面積の1/2の試料面積で測定)

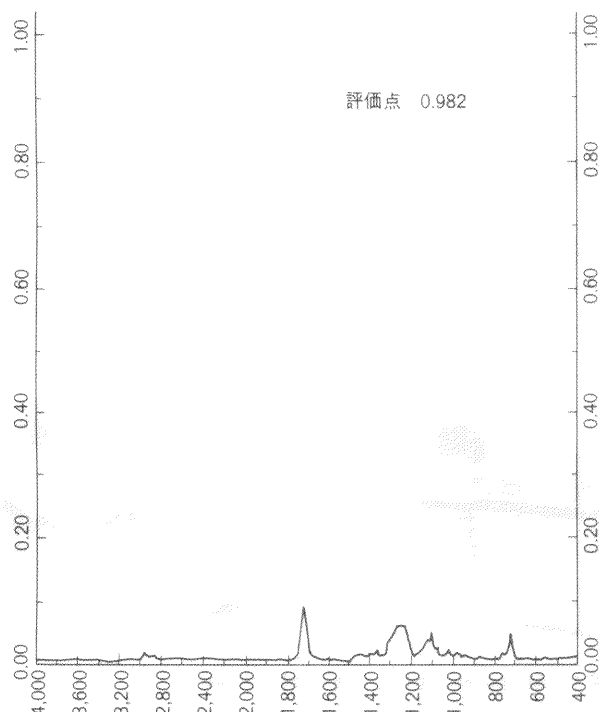


図7 異常スペクトルの検索 (II) (1/10試料量のIRスペクトル)

4. 最後に

IRスペクトルの検索システム“SIMPLE-SEARCH”について、その特徴および有用性について調べたが、これらをまとめると、

- (1) スペクトル情報を全て検索に利用 (パターン認識法) しているので、IRスペクトルにおけるピークの独特な形が検索に活用される結果、その検索能力は高い。
- (2) しかし、その反面ディスク1枚当たりの記憶可能なデータ数が少なく (25スペクトル/片面)、検索時間が長くなる。
- (3) 未知試料が吸収の多い複雑なスペクトルを示すものや類似化合物の多いもの、および混合物の場合などには有用であり、ある程度ライブラリーデータを分類して利用すると有効に活用出来ると思われる。
- (4) 検索した後の評価点の見方では、未知試料が純物質の場合には評価点が0.99程度であれば同一物質とみなせるが、混合物の場合には、目的成分の含有量によって評価点が影響を受けるため、可能性の高い化合物の絞り込みにとどめ、他の手法と組み合わせて同定を行なったほうが望ましい。

Topics

第38回ピッツバーグ カンファレンス開催さる

本年のピッツバーグカンファレンスは、3月9日から、3月13日まで、米国アトランティックシティで開催された。春とはいえ、雪とともに吹きつける大西洋岸の風は冷たく、大勢の参加者がコートのえりを立てて会場へ通う毎日であった。

今回の特徴の一つは、IBMのパーソナルコンピュータ及びそのコンパチブルマシンのいっそうのPRである。また、これらの低価格化が顕著で、クロマトグラフ用インテグレータの価格領域にもパーソナルコンピュータをベースにしたものが入り込んできている。また多くの分析機器メーカーが、オートサンブラを高機能化した形の試料前処理装置に取り組んでいることも目立っ



た。また、分取液クロ、イナート液クロ及び、LC/MS、SFC/MS、ICP/MS、FT-UV/ICP等の複合システムが、講演会、展示会の双方で注目をひいた。画期的な新技術が少ないにもかかわらず、話題には事欠かないのが、今年のピッツバーグカンファレンスの傾向であった。

日立のL-6000/6200形液体クロマト

グラフ、3次元クロマトシステム及び平沼の水分測定装置がEM SCIEN-CEのブースに展示されたが、いずれも極めて好評であった。また、Nissei Sangyo Americaのブースにおいては、S-570形走査電子顕微鏡を中心に展示が行われた。(野上太郎 記)

解 説

M-2000形日立二重収束質量分析計

HITACHI Model M-2000 Double-Focusing Mass Spectrometer

高橋 貞夫* 加藤 義昭* 広瀬 博* 中川 勝博*
田口 安夫* 三村 忠男* 小室 文男* 加山 文規**

(昭和62年4月13日受理)

1. はじめに

質量分析計 (MS) は、バイオテクノロジー、医学、薬学、環境化学、合成有機化学など幅広い分野で化学物質の定性、定量分析に用いられている。これは、質量分析計が以下のような進歩改良をなされてきたからであろう。(1) 種々の試料導入法の確立—間接導入系、直接導入系、GC/MS、TLC/SIMS、LC/MSなど、(2) 種々のイオン化法の開発普及—EI、CI、IB (インビーム)、FD、FI、SIMS (FAB)、APIなど、(3) 質量分析計本体の改良、高輝度イオン光学系の採用、高応答高磁束マグネットの採用など、(4) データ処理システムの進歩。これらはユーザーにとり、以下のようなことを意味する。(1) 純品の測定から混合物の直接分析を可能とした。特にGC、LC、TLCなどのクロマトグラフィーとのマスマスプロメトリーの結合は高い分離能力と高い定性能力との結び付きを意味している。(2) 単純な化学物質から生体関連物質まで、広範な分析を可能とした。(3) SIM法などにより、環境汚染物質など極微量成分を高選択高感度に測定できるようになった。また、ミリマス、リンクドスキャンなどにより、有機化合物の豊かな構造情報を入手できるようになった。(4) 高品質のデータを短時間に入手できるようになった。このため、質量分析計 (MS) は、広範な分野へ普及を行うことができたが、一方それとともに次のようなMSの出現を多くのユーザーから、要求されるようになってきた。(1) 比較的コンパクトな汎用MS、しかも大形MSに近い高い性能を有するMS。(2) MS専任者を充当することは年々困難になってきているため、複数の研究者が直接扱える高い操作性を有するMS。

今回これらの要求に対応するため性能、操作性の向上を図ったMSの開発を行った。MSの高性能化とはMSの基本的性能の向上、即ち(1) 分解能の向上、(2) 感度向上、(3) 質量範囲の拡大等々である。また操作性の向上とは、(1) 感度分解能調整の自動化、(2) MS及びGCなどの分析諸パラメータの管理、記憶、再復起等々である。以下、開発したM-2000形日立二重収束質量分析計の概要について報告する。

2. 構成

図1に、試料導入系としてガスクロマトグラフ (GC) を装着した本装置の外観を示す。質量分析計本体部は、イオン源部、電場部、磁場部、検出部から構成され、これらの

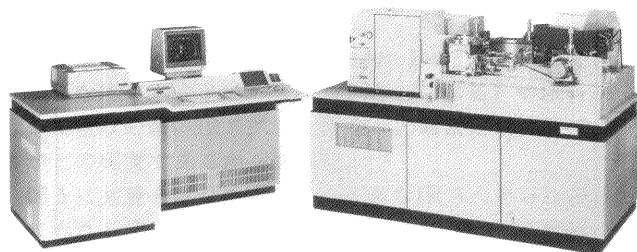


図1 M-2000形二重収束質量分析計の外観

制御及び得られたデータの処理は、一括して制御データ処理部にて行われる。イオン化法としては、EI法、CI法、SIMS法、FD、FI法、IB法が可能であり、試料導入に関しても、GCのみならず、液体クロマトグラフ (LC)、薄層クロマトグラフィープレート (TLC)、直接試料導入装置 (DI) が簡単に取り付けられ、種々の広範な測定に対応可能である。

3. 特徴

3.1 オートチューニングシステム

これは質量分析計において、最も操作が煩雑であり、また経験的手法に頼っていた感度、分解能の調整を、コンピュータによりボタン操作ひとつで行えるようにした機能である。このために、イオン軌道に影響する電磁石を固定化し、調整上のファクタを減らすとともに、各イオン源レンズ系及び電場の電位をコンピュータ制御できるハード構成を採用した。図2に、コンピュータ制御のソフトプログラムフローチャートを示す。コンピュータが種々のパラメータをスキャンしながら最良点を探すもので、本チューニングに要する時間はわずか3分である。図3に動作中のピーク形状変化を示す。本オートチューニングシステムでは、指定した希望分解能に達しない場合は、イオン源のクリーニング指示を表示する等、ユーザーへのインフォメーションがCRT上に表示される。更に、図4に示すように、調整後のパラメータは、自動的にテーブルに記憶され、任意に測定時に再ロード設定することが可能である。

3.2 コンディショニングシステム

得られたデータが、いかなる分析条件で測定されたかを知ることは最も重要な事であるが、質量分析計の場合、特にその内容が複雑であり、記録と再現は従来事実上不可能であった。本システムでは、分析条件のファイルを各測定データごとに付随させる方式を採用した。その特徴は次に

* ㈱日立製作所 那珂工場

** 日立計測エンジニアリング㈱

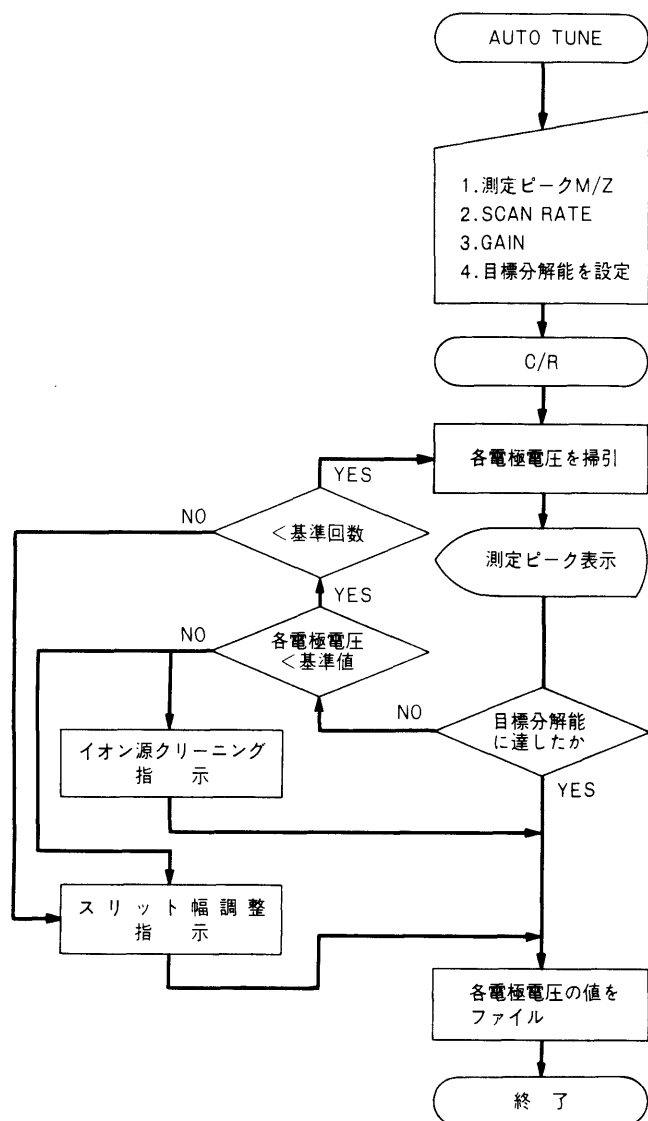


図2 イオン源電極電圧の設定フローチャート

述べる通りである。

- (1) 分析条件を各ファイルごとにメモリに格納できる。
- (2) 記録された分析条件は、任意に読み出し、設定可能である（コンディショニングフィードバック機能）。
- (3) 分析条件格納テーブルは、24個用意し、異なったオペレータが異なったモードで利用可能である。
- (4) 分析条件のフォーマットは、スクリーンエディタ機能を利用し、自由に編集可能である（フリーフォーマットディスプレイ機能）。

図5に分析条件フォーマットの一例を示す。

3.3 ワンテーブルコントロールシステム

質量分析計の基本的制御操作機能及びデータ処理操作機能は、一つのテーブル上に集約され、CRTとの対話形式（アイキャッチ）で仕事を進め得る。特に、メインモニタの他に、サブモニタを独立に設け、データ収集中にクロマトグラムあるいはバーグラフの測定結果をリアルタイムで独立に観察しながら、メインモニタ上で、全く別のデータ処理

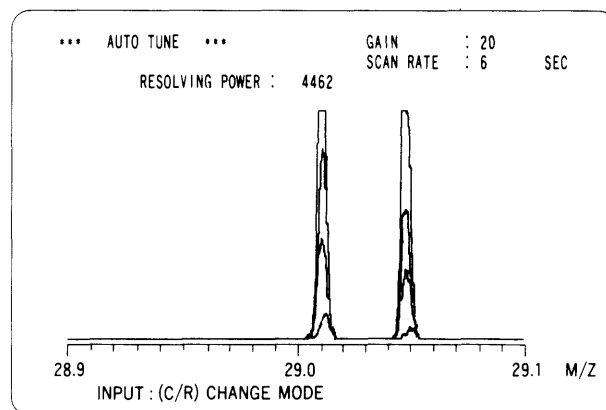


図3 調整途中のピーク変化

** SET OF TUNING PARAMETERS **

NO.	REPEL 1 REPEL 2	LENS 1A LENS 1B	LENS 2A LENS 2B	LENS ZU LENS ZL	NAME DATE	
*	9.00 10.00	3314 3295	1469 1530	95 95	ACTIVE TUNING TABLE 1987.03.22 21:35	M/Z = 500
9	4.00 10.00	3302 3262	1793 1850	202 194	TEST A 1987.02.04 13:11	M/Z = 1500
10	5.06 9.71	3302 3306	1367 1423	37 60	ACTIVE TUNING TABLE 1987.03.09 20:08	M/Z = 1500
11	4.90 9.80	3236 3291	1554 1610	36 60	TUNING WITH F. OIL 1987.03.10 10:01	M/Z = 1500
12	3.00 3.00	3247 3302	1571 1627	36 60	TUNING AT M/Z1015 1987.03.10 03:54	M/Z = 1500

TABLE NO. (*=100) :

図4 イオン源の電極電圧

を行うマルチファンクション機能を有する。図6にサブモニタ上のリアルタイム表示例を示す。上段がマスプロットグラム、下段がバーグラフである。

3.4 構造解析を容易にする高分解能システム

イオン光学系は、立体二次二重収束系を採用し、イオンの透過率を向上すると同時に、収差を最小にする工夫が施されている。具体的には、(1) 水平面の機械的精度を向上、(2) イオン源に縦方向レンズを追加、(3) 収差制限スリットの精密化、(4) イオン加速電圧の高電圧化、(5) 電氣的・機械的振動の低減化を図り、図7に示すように、分解能56,700が得られている。試料はベンゼン($^{13}\text{CC}_6\text{H}_6$)とピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)の混合試料を用いており、両者の質量数差 $\Delta m = 0.008$ マスユニット、10%谷のピーク幅 $d = 2.0$ 、両ピークの間隔差 $L = 11.5$ で、分解能の定義 $R = \frac{m}{\Delta m} \times \frac{L}{d}$ から求めている。

この分解能の向上により、ミリマス測定の精度が向上する。分子イオンから分子式、フラグメントイオンの組成式が、精度よく得ることができ、分子構造解析に大きな手助けとなる。

< MASS CONDITION DATA >

DATE NAME _____

1. DATA ACQUISITION SETTING

(1)	SAMPLE NO.	"AQNO"
(2)	SAMPLE NAME	"AQNA"
(3)	SAMPLING PERIOD	"AQSR"
(4)	RESCAN DURATION	"AQRD"
(5)	THRESHOLD	"AQTH"
(6)	ACQUIRING RANGE(MIN.)	
	INITIAL	"AQIM"
	FINAL	"AQFM"
(7)	COMMENT	"AQCM"
(8)	DATE TIME	"AQDT"
(9)	OPERATOR, LAB.	"AQOL"

2. MASS CONDITION

(1)	MULTI VOLTAGE	"MSMP"	V
(2)	FILTER	"MSFT"	
(3)	SCAN RATE	"MSSR"	Sec
(4)	SCAN m/z		
	INITIAL	"MSIM"	
	FINAL	"MSFM"	

3. GC SETTING

(1)	COLUMN NAME	"GCOL"	
(2)	INJECTION TEMP.	"GCIN"	DEG. C
(3)	INTERFACE TEMP.	"GCIF"	DEG. C
(4)	COLUMN INITIAL TEMP.	"GCSI"	DEG. C
(5)	INITIAL TIME	"GCIT"	
(6)	FINAL TIME	"GCEI"	DEG. C
(7)	RAMP	"GCR1"	DEG. C / MIN.
(8)	HOLD TIME	"GCH1"	MIN.
(9)	COOL TIME	"GCC1"	
(10)	COMMENT	"GCCM"	

4. OTHER CONDITION

(1)	LENZ VOLTAGE		
	1a : "ISA1"	1b : "ISB1"	V
	2a : "ISAZ"	2b : "ISB2"	
	2U : "ISZU"	2L : "ISZL"	
(2)	REPEL VOLTAGE	"ISR1" , "ISR2"	V

図5 分析条件フォーマット

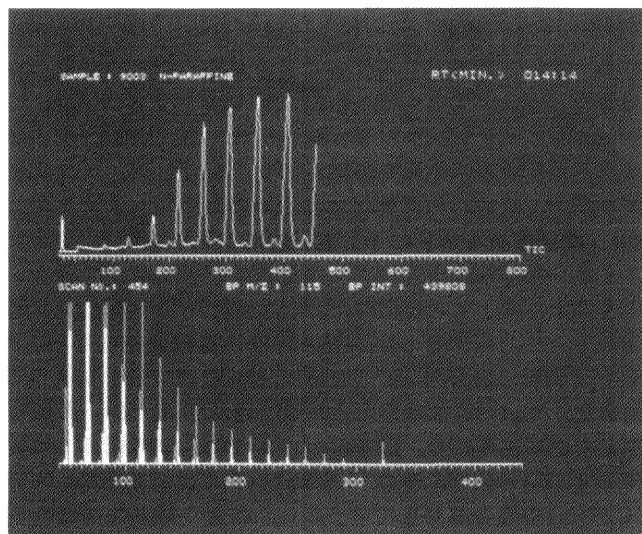


図6 リアルタイム表示例

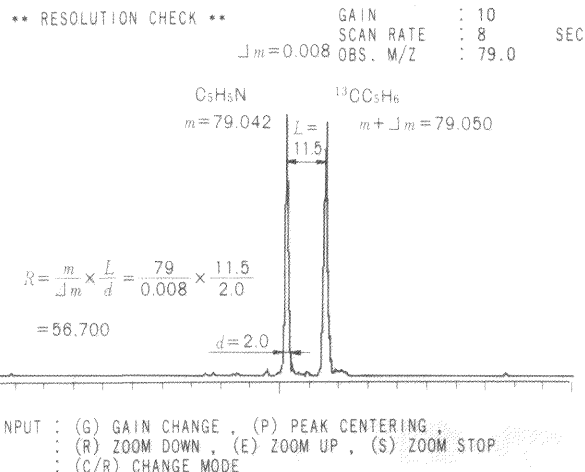


図7 分解能確認スペクトル

3.5 バイオテクノロジーのアプローチを容易にする広質量範囲

バイオ関係の試料には高質量のものが多く、その測定を容易にするため、M-2000形では、質量数範囲をm/Z 1~2,500m/Zと拡大した。図8は蛋白質の構成要素であるペプチドの測定例である。このペプチドは $C_{149}H_{246}O_{42}N_{44}S_1$ の分子構造を有し、各種アミノ酸（同図中のPhe, Thr, Asn等）から構成されるものである。成長ホルモンや各種生理活性物質として近年注目を浴びているペプチドは比較的分子量が多いものが多く、MSの質量範囲の広いことはその解析に威力を発揮する。

3.6 質量分析計と一体化された高性能・高機能GC

質量分析計で現在最も利用されている試料導入法としては、GCを介する方法が最も多い。このため、本システムではGCの制御を質量分析計本体のコンピュータから行い、システムとしての完成度を高めている。その特徴は次の通りである。

- (1) GC温度制御用パラメータが、データ処理システムから一括入力が可能である。
- (2) GCパラメータのCRTモニタリングが可能である。
- (3) GCパラメータと収集データの一体ファイル化が可能である。
- (4) GC温度データと収集データの一体表示が可能である（インポーズ表示）。

図9にCRT上のGCパラメータ表示例を示す。

4. 測定例

4.1 SIMSリンクドスキャン測定例

図10に β -cyclodextrinのSIMSリンクドスキャン測定例を示す。cyclodextrinは、7個の糖が環状に結合した物質であり、上段のスペクトルはSIMSの通常のスペクトル、下段はM+H⁺ 1,135のピークをプレカーサイオンとした時のリンクドスキャンスペクトルである。糖が1個ずつとれたドータイオンが明確に出現しており、構造解析に有効であることが分かる。

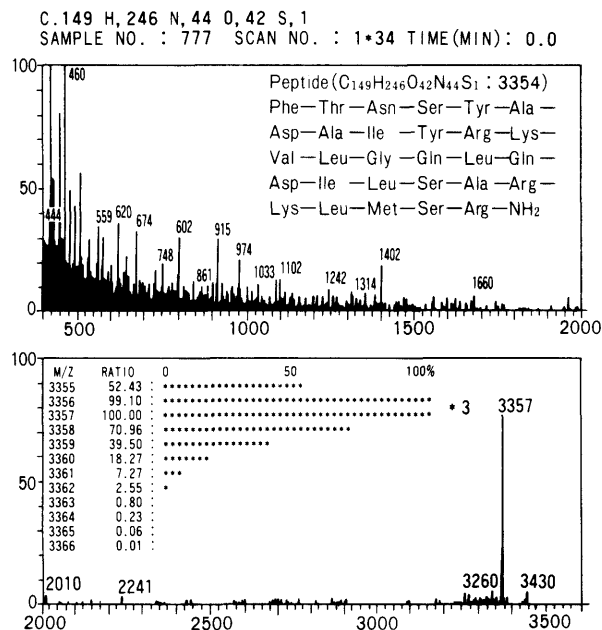


図8 広質量範囲測定例

```

* --- GC CONTROL PROGRAM PARAMETERS --- *
*
* COLUMN      TEMP. : 198 <200>
* INJECTION   TEMP. : 251 <250>
* INTERFACE   TEMP. : 251 <250>
*
* PROGRAM     NO. : 1 <4>
* INITIAL     TEMP. : 200
* INITIAL     TIME. : 0MIN 5SEC
* FINAL       TEMP. : 340
* RAMP (C/MIN) : 5
* HOLD        TIME. : 5MIN 0SEC
* COOL        TIME. : 0MIN 0SEC
*
* COLUMN LIMIT T. : 400
* CHANGE MS PARA. ?
<READY> <START> <HOLD> <RESET> <LIMIT>

```

図9 GCパラメータ表示例

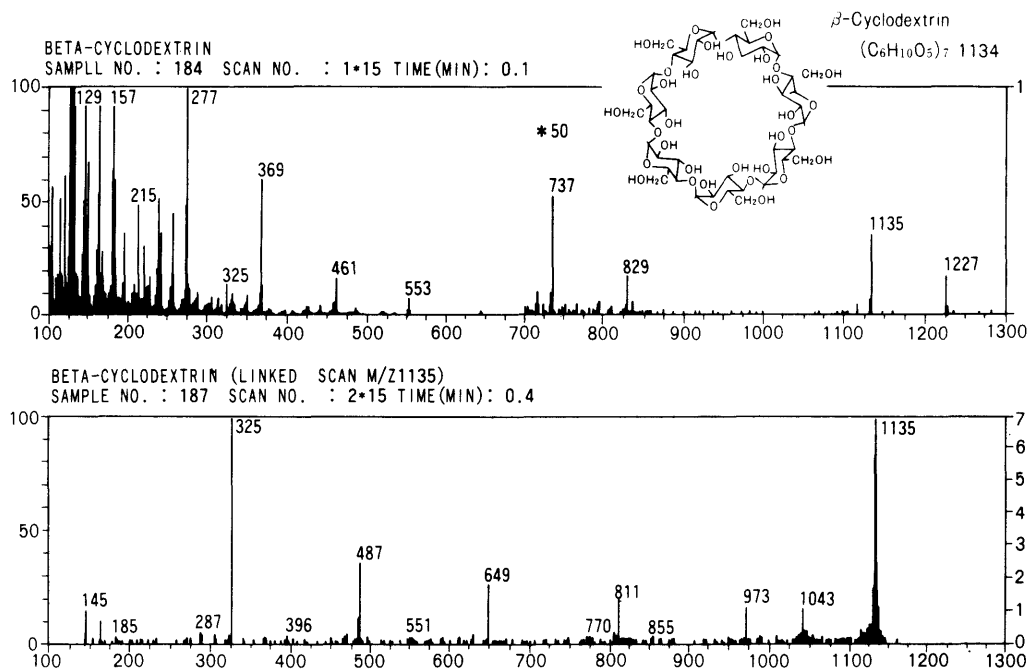


図10 SIMS リンクドスキャン測定例

4.2 FD測定例

図11にPolyethylenglycol (PEG) のFD測定例を示す。測定に際し0.1% NaCl溶液を添加し、M+Naイオンを出現させている。分子イオン分布が明瞭に測定されている。

5. おわりに

以上、M-2000の装置概要、特長及び測定例の一部について記述した。M-2000を用いた各分野における応用例については、稿を改めて報告したい。M-2000は、高性能化とともに操作の自動化を追求したシステムであり、今後いっそう広い定性定量分析に活用されるものと確信している。

PEG-2000 (+NACL)
SAMPLE NO.: 10410 SCAN NO.: 10*15 TIME(MIN): 1.5

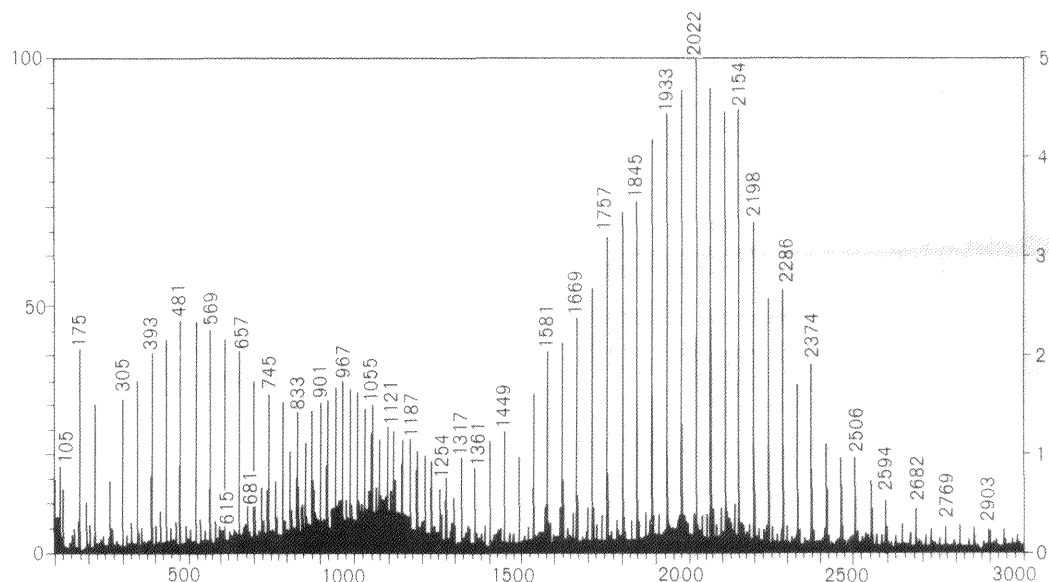
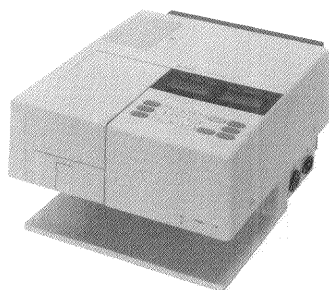


図11 FD測定例

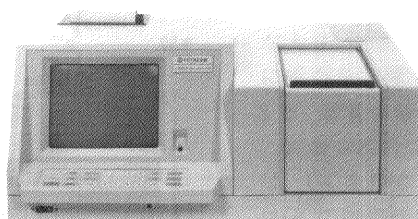
Topics

U-1000/U-1100/ U-2000形 日立紫外可視分光光度計



U-1000/U-1100形レシオビーム分光光度計

現在好評発売中のU-3200/U-3400形のシリーズとして、新機種の低価格紫外可視分光光度計、3機種を完成しました。ダブルビーム方式の「U-2000形」、レシオビーム方式の「U-1000形」と「U-1100形の3機種です。



U-2000形ダブルビーム分光光度計

■特長

1. U-1000/U-1100形レシオビーム分光光度計

- (1) コンピュータを意識させない単純操作
- (2) 機能美、しかも小形・軽量
- (3) レシオビーム方式の採用による長時間安定度
- (4) 豊富な拡張機能と特別付属装置がそろっています。

(5) 自己診断機能が内蔵されていますので、安心して測定できます。

2. U-2000形ダブルビーム分光光度計

- (1) 各国語表示（英語・日本語・独語等）対応で操作性の優れた分光光度計
- (2) 充実した定量分析機能
- (3) 優れたスペクトル処理機能
- (4) 少ない迷光（0.05%以下）で正し

い測定値が得られます。

(5) 自動校正・自己診断機能を内蔵した優れた信頼性

■仕様

1. U-1000/U-1100形レシオビーム分光光度計

項目	形式	U-1000形	U-1100形
光学系	瀬谷・波岡形分光器、レシオビーム方式		
波長範囲		325～1,100nm	200～1,100nm
バンドパス		5nm	
迷光		0.05%以下	
ディスプレイ		LCD	
プリンタ出力		セントロニクス準拠	
通信機能		RS-232C標準(双方向)	
アナログ出力		0～2Abs→0～2V	

2. U-2000形ダブルビーム分光光度計

項目	形式
光学系	瀬谷・波岡マウント、ダブルビーム方式
波長範囲	190～1,100nm
バンドパス	2nm
迷光	0.05%以下
ディスプレイ	9inモノクロディスプレイ
記録計	感熱式グラフィックプリンタ
通信機能	RS-232C(双方向通信)内蔵
その他	データ保存機能等40種以上

G-3000形日立ガスクロマトグラフ

HITACHI Model G-3000 Gas Chromatograph

栗田 信二* 色摩 信義* 島崎 恒雄* 永井 久晃*
(昭和62年3月27日受理)

1. はじめに

ガスクロマトグラフは、分離分析、定量分析の手段として欠くことのできない装置で、石油化学工業をはじめとして医学、生化学、食品、環境分析などの分野において、研究開発、製品管理などに広く利用されている。

ここ数年のガスクロマトグラフの進歩において最も特徴的なことは、フューズド・シリカ・キャピラリーカラムに代表される高分離能キャピラリーカラムの出現である。

このフューズド・シリカ・キャピラリーカラムは、カラム内表面の活性の原因になる金属酸化物の含有量が1 ppm以下という高純度のフューズド・シリカ(SiO_2)を素材として使用している。また、液相はカラム内面に直接コーティングしたものである。

キャピラリーカラムの性能を十分に発揮させるためには、キャピラリーカラムに適した注入口と、高精度の温度制御性能を持つガスクロマトグラフが必要となる。

今回、キャピラリーカラムに対応したG-3000形ガスクロマトグラフを製品化したので、その内容について述べる。

2. 特長

(1) 保持時間(リテンション・タイム)の再現性良好

高精度電子回路とマイクロコンピュータの卓越した温度制御プログラムにより、周囲温度の変動や電源電圧の変動に影響されない高精度カラムオープンである。

(2) シングルカラム・ベースライン補正可能

昇温時ベースラインを記憶しておき、実試料分析時、記憶したベースラインを減算しながら信号を出力することができる。これにより、シングルカラムによる昇温分析が可能になる。

(3) 40文字2行の液晶ディスプレイとの対話により、操作性向上、カーソルの誘導に従って入力すれば簡単に条件設定ができる。

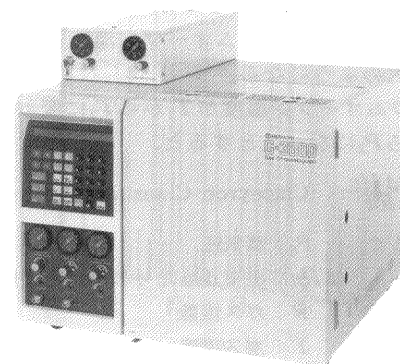
(4) 分析目的に応じて、注入システムを選択可能である。

- (a) ダイレクト注入口(パックドカラム、ワイドボアカラム用)
- (b) スプリット/スプリットレス注入口(キャピラリーカラム用)

(5) オートゼロ機能標準装備

- (a) 任意時点で検出器出力のゼロ化が可能である(マニュアル・ゼロ)
- (b) タイムプログラムによるゼロ化が可能である(オート・ゼロ)

(6) ピークセンサー機能(アラーム機能)標準装備



G-3000形日立ガスクロマトグラフ

プリセットされた時間帯での信号レベルを読み取り、その信号レベルがプリセットされた値の範囲に入ると接点信号を出力する。

3. ガスクロマトグラフの構成

図1に、一般的なラボ用ガスクロマトグラフと周辺装置を含めた構成を示す。この図において、試料は自動的にオートサンブラにより注入される。また、ガスクロマトグラフから得られたデータはD-2100形データ処理装置に送られ、ここで各ピークの面積計算・定量計算が行われる。ま

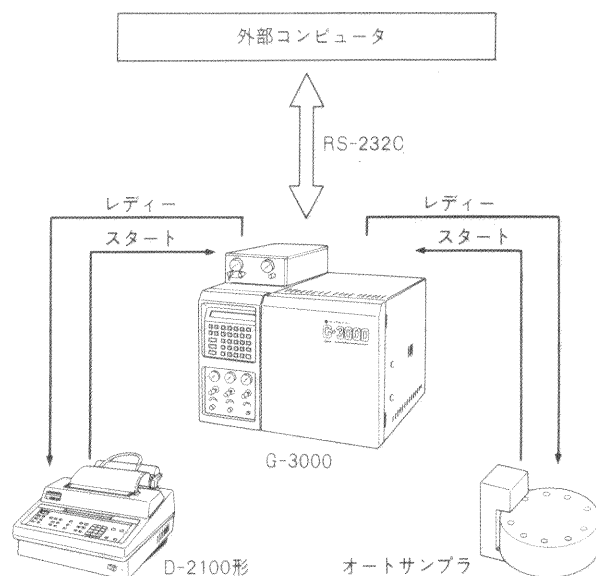


図1 ガスクロマトグラフの構成

* 日立那珂精器株式会社

た、システム全体は外部コンピュータによってコントロールされる。

4. 保持時間再現性向上の手法

カラムオープン温度に関し、保持時間の再現性を左右する要因としては、次の二つが考えられる。

- (1) 外部条件(室温、電源電圧など)の変動に伴うカラムオープンの温度変動
- (2) カラムオープンの温度分布

4.1 外部条件変動に伴うカラムオープンの温度変動

初めに、保持時間とカラムオープン温度との関係について考えると次のようになる。

いま、カラムオープン温度が T_1 から T_2 に変わったとき、蒸気圧が P_1 から P_2 になったとすると、

$$\ln P_0 = -\frac{\Delta H_v}{RT} \quad (\text{Clapeyron-Clausiusの式}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで P_0 : 蒸気圧

ΔH_v : 1モル当たりの気化の潜熱

R : ガス恒数

T : ガス温度

$$\text{から} \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

なる関係がある。ここで $T_2 - T_1 = \Delta T$ とおき、 T_1 と T_2 との間の適当な温度を T とすると $T_1 \cdot T_2 = T^2$ と書ける。そして $P_2/P_1 = 2$ となるような ΔT を考える。蒸気圧が2倍になるということは、分配係数が $1/2$ になるということであり、移動率が2倍になるということを意味している。すなわち、保持時間が $1/2$ になるということを意味している。

(2)式に前記の $T_1 \cdot T_2 = T^2$ 、 $P_2/P_1 = 2$ を代入して整理すると

$$\Delta T = \frac{0.693RT^2}{\Delta H_v} \quad \dots\dots\dots(3)$$

が得られる。(3)式に、 R : ガス恒数 1.99Cal/deg·mol

T : カラム温度(代表的なものとして500K)

$\Delta H_v/T = 23\text{cal/deg}\cdot\text{mol}$ (Troutonの法則から)

を代入すると、 ΔH_v : 1モル当たりの気化の潜熱

$$\Delta T = \frac{0.693 \times 1.99 \times 500}{23} \approx 30(^{\circ}\text{C})$$

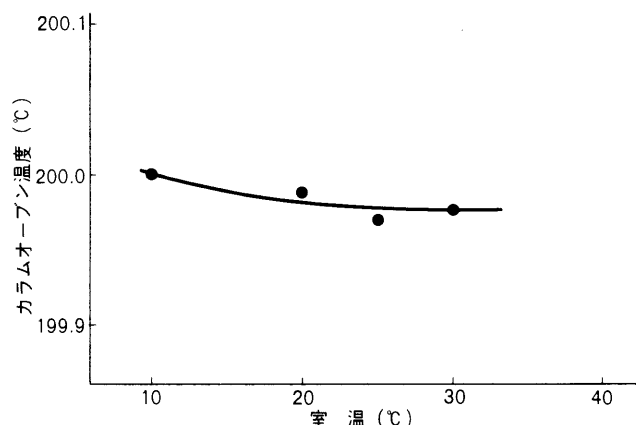


図2 室温変動に伴うカラムオープン温度の変動

よって、カラムオープン温度を約200℃に設定したとき、カラムオープン温度が30℃上昇すると保持時間は $1/2$ になる。

$\dots\dots\dots(4)$

G-3000のカラムオープンの温度は図2に示すように室温が10℃から20℃に変動しても0.01℃程度しか変動しない。また、電源電圧の変動については、電源電圧が10%変動したとしても、カラムオープンの温度変動は0.01℃以下になるようにした。

これらの結果から、保持時間の再現性を前記(4)式に基づいて予想すると、保持時間およそ20分のピークにおける再現性は ± 0.005 分以内である。この値を実データにより確認すると、表1に示すようにほぼ予想通りの結果が得られた。

4.2 カラムオープンの温度分布

カラムオープンの温度分布は高効率の大型プロペラファンと、スクエアオープンの採用によって均一な分布が得られた。温度分布としては巻径が6 $\frac{1}{2}$ inのカラム用の各点において設定温度の $\pm 1\%$ 以内を保証している。

5. 分析例

図3～5にG-3000による分析例を示す。図3は、G-3000の特長の一つである、シングルカラムでのベースライン補正の例である。

ベースラインの浮上りがなくなり、見栄えの良いクロマトグラムが得られる。

表1 G-3000保持時間再現性測定例

項目	測定回数															(min)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	$\bar{x}$	SD	RSD
Solvent	2.160	2.148	2.160	2.158	2.152	2.152	2.160	2.163	2.153	2.157	2.158	2.153	2.162	2.122	2.155	2.1562	0.0044	0.20 %
n-C ₆	2.420	2.420	2.422	2.422	2.422	2.423	2.422	2.422	2.422	2.423	2.422	2.423	2.423	2.422	2.423	2.4221	0.0010	0.040%
n-C ₇	2.837	2.837	2.840	2.838	2.838	2.840	2.840	2.838	2.840	2.838	2.838	2.840	2.840	2.840	2.842	2.8391	0.0014	0.051%
n-C ₈	3.685	3.685	3.690	3.687	3.687	3.687	3.685	3.687	3.687	3.687	3.685	3.687	3.687	3.687	3.692	3.6870	0.0019	0.051%
n-C ₉	5.260	5.260	5.263	5.263	5.263	5.267	5.260	5.260	5.270	5.267	5.265	5.263	5.262	5.263	5.270	5.2637	0.0034	0.065%
n-C ₁₀	7.707	7.707	7.710	7.723	7.712	7.713	7.707	7.707	7.717	7.717	7.715	7.717	7.707	7.713	7.723	7.7130	0.0056	0.073%
n-C ₁₁	10.827	10.830	10.833	10.838	10.837	10.838	10.832	10.827	10.842	10.840	10.838	10.842	10.827	10.833	10.847	10.8354	0.0062	0.057%
n-C ₁₂	14.200	14.202	14.207	14.210	14.213	14.212	14.208	14.200	14.212	14.212	14.208	14.213	14.200	14.207	14.217	14.2081	0.0054	0.038%
n-C ₁₃	17.862	17.865	17.867	17.870	17.870	17.870	17.867	17.862	17.873	17.870	17.870	17.882	17.865	17.873	17.873	17.8693	0.0051	0.028%

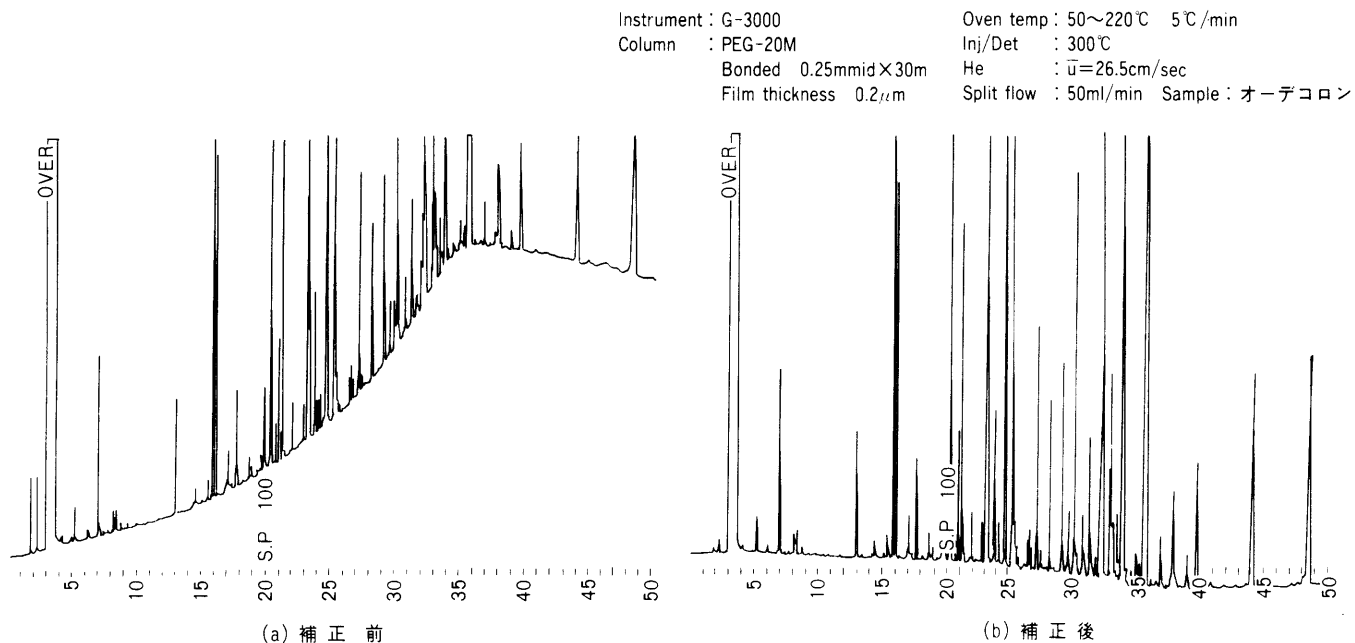


図3 ベースライン補正例

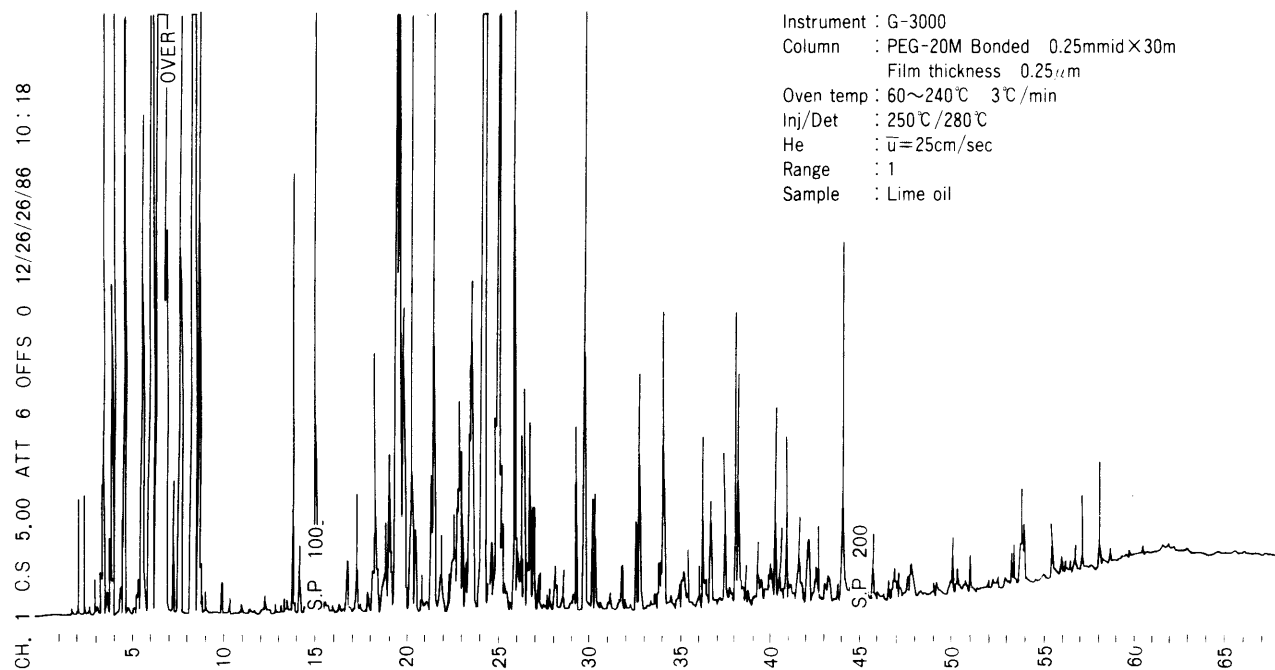


図4 スプリット注入法による分析例

図4は、内径0.25mmのキャピラリーカラムを用いて、スプリット注入法によりライム油を分析した例である。

図5は、内径0.25mmのキャピラリーカラムを用いてスプリットレス注入法により溶媒中の微量脂肪酸を分析した例である。スプリット注入法では非常に小さなピークとしてしか現れない微少濃度の物質が、スプリットレス注入法では大きなピークとして現れる。

表1は、保持時間の再現性の測定例である。保持時間およそ20分のピークにおいてRSD約0.03%と良好である。

6. おわりに

以上、G-3000の特長及び応用例について述べた。

今後、G-3000用の周辺装置の開発を進めるとともに、生化学や環境化学の分野など、更に応用例を拡充し、ガスクロマトグラフに関する幅広いニーズにこたえたい。

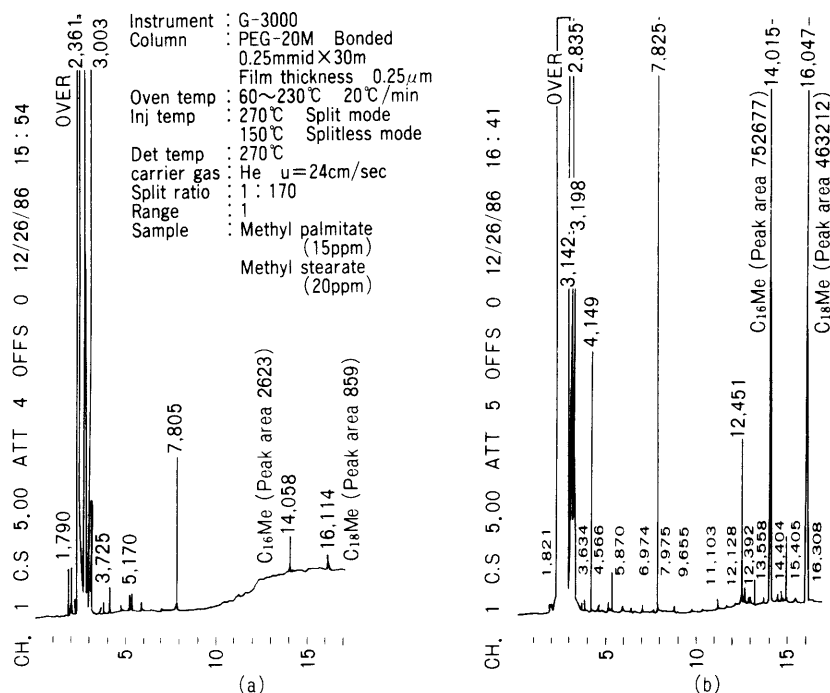


図5 スプリットレス注入法による分析例

参考文献

- 1) 正田芳郎, 小島次雄編: 高分解能ガスクロマトグラフィー 化学同人 (1983)
- 2) 船阪 渡, 池川信夫編: 最新ガスクロマトグラフィー

第1巻 廣川書店 (1968)

- 3) 池川信夫編: 最新ガスクロマトグラフィー 第4巻廣川書店 (1980)

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211
 水戸営業所 電話 水戸(0292) 32-0112
 新潟営業所 電話 新潟(025) 241-3011
 名古屋支店 電話 名古屋(052) 583-5841
 四国営業所 電話 高松(0878) 62-3391
 九州支店 電話 福岡(092) 721-3501

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7241
 筑波営業所 電話 土浦(0298) 23-7391
 北陸営業所 電話 富山(0764) 24-3386
 京都営業所 電話 京都(075) 241-1591
 岡山営業所 電話 倉敷(0864) 25-1316
 沖縄出張所 電話 那覇(0988) 78-1311

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2211
 横浜営業所 電話 横浜(045) 671-5421
 豊田営業所 電話 豊田(0565) 28-5191
 大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
 広島支店 電話 広島(082) 221-4514

<編集後記>

- 本号は、環境と分析特集として編集しました。
- 新潟薬科大学の及川先生には、環境・食品分野におけるイオンクロマトグラフィーの総説を、また報文では、後藤先生に、東京湾の堆積物に記録されているPCB汚染の歴史について、伊永先生には、フローインジェクション分析法による水質自動連続測定について報告して頂きました。
- 東洋紡績㈱の服部先生には、日立の赤外吸収スペクトル検索システム、“SIMPLE SEARCH”について報告して頂きました。

- 日立科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 勝田(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
東京都港区西新橋1-24-14
〒105 電話 東京(03) 504-7195(ダイヤルイン)

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SUMMER 1987 Vol.30 No.2

発行 昭和62年7月1日(年4回発行)
 発行人 岡本匡史
 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