

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 NOV./DEC. 1989
VOL.32 NO.6

● 目 次 ●

健康と分析化学

ごあいさつ 宅間 豊-1

展 望

医学領域における多元素分析の

必要性.....

..... 野見山一生 野見山絃子-2

報 文

日常臨床検査における電解質成分

測定信頼性と互換性の向上—

血清中Na, K, Clを例にして—

..... 桑 克彦-6

精密洗浄におけるフロン対策と分析

..... 平塚 豊 江口欣也-11

作業環境における有機溶剤の分析

..... 高山 正-16

トピックス

高機能STM装置 5

I-5020/I-5040形日立フーリエ変換

赤外分光光度計 5

日立顕微FT-IRシステム 10

第6回液体クロマトグラフィー春

季討論会開催さる 15

第16回BMS談話会開催さる 10

第4回国際走査形トンネル顕微

鏡・電子分光 (STM/STS) 学会

議開催さる 20

第29回日本臨床化学会 年会 開催

さる 20

健康と分析化学

ごあいさつ

An Address

宅間 豊*



日ごろ日立の科学機器をご愛顧いただき、ありがとうございます。日立製作所が、電子顕微鏡や光学分析装置などを発売して以来、すでに50年あまりが経ちました。この間多くの分野にご愛用いただきましたが、現在ほど社会におけるその重要性が増してきたことはありません。世界経済は平和と自由競争のなかで大きな発展の時代に入り、日本はそのなかでますます重きをなしてきております。その発展の源泉は、より豊かな、そして人間性を尊重する多様化した社会を求める努力のなかにあると考えます。質的な高度化と新しい価値の創造が求められ、科学の世界だけでなく、産業の各分野において新製品、またそれを創造するための研究、開発の重要性が、かつてないほど認識されるようになりました。産業分野としては、医療・バイオテクノロジー・新材料・半導体・コンピュータ・新ホームアプライアンスなどの分野で開発のスピードアップが顕著であります。それらの原動力となっている技術は、微細化・微量化・高速化・新しい応用技術・大規模な複合化技術などです。また新しい価値を創造する基礎科学の分野でも、高温超電導やバイオテクノロジーに代表されるように新しい発見が続いております。科学機器はこれらの発見や創造、新技術による生産の管理などのために、たいへん重要な役割を果たしております。また科学機器自身も、これらの技術の進歩の恩恵を受けて大きく進歩しており、性能の向上とともに、使いやすさを考えた安定で用途別に多様化された装置になってまいりました。しかし、現状ではこれらを使いこなすには、まだまだ専門的な知識・技能を必要とするものが多く、大きく改善しなければなりません。それには使い方によって機能を強化し、従来Userの知識・技能に頼っていた部分を装置に組み込む必要があります。そのため、日立製作所は応用分野におけるハード・ソフトの開発に力を入れてまいりますが、何よりも専門のUserの方々の知識・技術、およびその発明が進歩の先端にありますので、これらの方々との共同開発やご協力をお願い申し上げます。そして本誌 Hitachi Scientific Instrument Newsは、メーカーとUserとの協力による研究開発の広報の場として育成したいと考えておりますので、今後とも何とぞご指導・ご支援をお願い申し上げる次第であります。

* 株式会社 日立製作所 取締役 計測器事業部長

展 望

医学領域における多元素分析の必要性

Necessary Roles of Multi-Element Analysis in Medical Sciences

野見山 一生* 野見山 絃子*

(平成元年 8 月 3 日受理)

1. はじめに

一昨年(1987年)の12月にUNESCO主催の微量元素会議に招聘され、パリに1週間ほど滞在した。一夜、モンマルトルの丘の麓はレストランのル・グラン・ザン(Le Grand Zinc)に遊んだ。フランスワインを傾けながら、海の幸を大いに楽しんだ。格別に美味しかった牡蠣(カキ)には、食品中最高濃度のカドミウムと亜鉛が含まれている。このようなわけで、このレストランは「大いなる亜鉛」と名付けられたが、「大いなるカドミウム」でもよかったかも知れない。

さて、カドミウムを大量に含んでいる牡蠣を沢山食べてもカドミウム中毒にはならない。カドミウムの化学形が解毒型であること、また、カドミウムに対し拮抗作用のある亜鉛が牡蠣に大量に含まれているためと考えられている。このほか、牡蠣に大量に含まれる銅が毒性発現の抑制に大きな役割を果たしている可能性もある。

医学領域では、微量元素の毒性や有用性が他元素との相互作用のなかで論じられることが多くなってきている。こうして、医学領域には、多元素分析ルーチン化の時代がやってきたとも言える。

2. 生体内微量元素

2.1 微量元素とは

多くの元素のうち、ヒト生体の存在量が10 g以下のものを微量元素と呼んでいるので、鉄、弗素、亜鉛、銅、鉛など、多くの元素が微量元素ということになる。

2.2 生体にとって必須な元素

亜鉛、銅、マンガン、ヨード、ニッケルなどは、酵素、ビタミンなどの一構成成分として、直接生命維持に大きな役割を担っている。生体内濃度もほぼ一定だが、蓄積性がないので、摂取量が不足したり、排泄量が増えると欠乏症状が発現する。

亜鉛は、RNAポリメラーゼ、DNAポリメラーゼのように核酸や蛋白の合成に欠かせない酵素、また、アルカリホスファターゼ、炭酸脱水酵素など生命の維持に欠かせない酵素の構成成分である。また、視床下部下垂体系のホルモン分泌や睪などの内分泌腺のホルモン合成、分泌にも関係している。したがって、亜鉛が欠乏すると、成長抑制、性腺機能低下、皮膚炎、鬱病傾向、また、食欲低下、味覚、嗅覚低下などが起こる。また、50歳以上になると亜鉛が欠乏



しがちである。亜鉛の多い牡蠣、小麦、豆類、肉類を沢山食べよう。

銅は、チトクロームオキシダーゼ、スーパーオキシドディスムターゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、セルロブラスミンといった生命維持に欠かせない酵素の一構成成分である。欠乏すると、貧血、血管壊死、色素異常、神経障害、肺気腫、下痢などの症状がみられる。銅の多い牡蠣、豆類、チョコレート、果物を食べよう。

このほか、クロム欠乏では、血糖値の低下、セレン欠乏では成長抑制、肝壊死、筋ジストロフィー、繁殖力の低下、また、動物のマンガン欠乏では成長抑制、性機能障害、骨格異常、運動失調がみられる。さらに、動物実験によって、ニッケル、バナジウム、珪素、弗素、錫なども必須元素ではないかと考えられるようになった。ニッケル欠乏では成長抑制、貧血、珪素欠乏では成長抑制、化骨障害、動脈硬化、バナジウム欠乏では成長抑制、コレステロール増加、コバルト欠乏では成長抑制、貧血などが観察されている。

しかし、研究が進んでくると、単純に、必須元素、有害元素などと分類出来ないことが分かってきた。のちに述べるように、化学形や摂取量によっても、健康に対する影響が全く違うことがある。そのうえ、微量元素同士がお互い助け合いながら、ヒトの健康を守り、さらに健康を増進していることも分かってきている。

2.3 有害な微量元素

多量に摂取したときに健康が障害される微量元素については、環境汚染(公害)と関連して多くのことが知られている。ことに、カドミウム、水銀、鉛などの毒性についてはよく知られている。

カドミウム汚染米を長期間食べていると、腎尿細管の機能異常、ことに、尿中 β_2 -ミクログロブリンの排泄量が増えるとされている。しかし、腎機能異常が悪化したり、腎不全で死亡することは殆んどない。イタイイタイ病は、腎機

* 自治医科大学 衛生学教室

能異常に幾つかの要因が重なって起こった骨粗鬆症と骨軟化症の合併症と考えられている。職場で水銀蒸気に曝露したり自殺の目的で無機水銀を飲んだりすると、腎機能異常が起こる。異常の程度はカドミウムよりも強く、時には無尿となり死亡することもある。半田付けなどの職場で鉛に曝露したり、子供が鉛入りの塗料を嚥ったりすると貧血が起こる。

必須元素である亜鉛や銅を充分食べていると、中毒の症状が出にくくなる。毎日の食事を工夫して、中毒にならないようにしよう。

患者の代表のように考えられていたカドミウムも、ごく微量だと血圧を下げる効果がある。また、カドミウムは必須元素だという研究もあり、一方的に患者と断定出来ないことも最近分かってきている。

2.4 海苔やワカメを食べるとヒ素中毒になるか？

ナポレオンの遺髪を中性子放射化分析したところ、10 ppmのヒ素が検出されたので、ナポレオンはヒ素中毒に罹っていたのではないかと考えられている。ナポレオンの忠実な部下であった貴族が、ナポレオンの好物であったワインにヒ素をこっそり混ぜた、などとも言われている。しかし、ヒ素は葡萄（ブドウ）の消毒にも用いられており、どのような経路でヒ素がナポレオンの口に入ったかは未だ謎である。

ヒ素は昔から有害な微量元素として広く知られており、中国や日本でも、食事に0.5～1 mgのヒ素を盛り込んで、高貴な方をこっそり衰弱死させるという「仙台萩」のような話も少なくない。

ところが、日本人の大好きな海苔、ワカメといった海藻類、その他、貝類、甲殻類、魚類、頭足類からは高濃度のヒ素が検出される。しかし、ワカメ、貝、魚、蛸（タコ）などを沢山食べてヒ素中毒になったという話は聞いたことがない。最近の研究によって、ヒ素の化学形が異なるためであることが分かってきた。

有毒な無機の三価、五価のヒ素を飲むと、一部はそのまま尿中に排泄されるが、他は体内でメチル化され、30%がジメチルアルシン酸、その他はメチルアルソン酸やアルセノベタイン（トリメチルヒ素化合物）となり、尿中に排泄される。ヒ素のメチル化はヒト体内での解毒化の過程である。海産物に含まれるヒ素の大部分はジメチルアルシン酸やアルセノベタインであり、しかも、こうしたメチル化されたヒ素は、体内で無機ヒ素に分解（脱メチル化）しないためにヒ素中毒にならない。有毒な筍のヒ素も、自然界の食品中のものなら「安全」というわけである。

3. 生体内微量元素間の微妙なバランス

3.1 鉛曝露で起こった亜鉛欠乏

鉛に曝露すると、皮膚に多量に含まれている亜鉛が血液を介して肝臓に移動する。このため、毛の艶が失くなり、抜け落ちてしまう。さらに症状が進んで、皮膚が破れ、遂には骨まで見えるようになる。我々は、これを亜鉛欠乏性肢端皮膚炎と呼んでいる。亜鉛の欠乏した餌を動物に投与しても、こんなに容易に、しかも重症の肢端皮膚炎を作ることはいらない。

鉛が肝臓中の造血に関わる亜鉛酵素である δ -アミノレブ

リン酸脱水酵素に結合し、 δ -アミノレブリン酸脱水酵素の活性が失われる。そこで、生体に必要な量の δ -アミノレブリン酸脱水酵素を産生するために、全身から肝へと亜鉛が移動する。ことに亜鉛の蓄積量が多い皮膚から肝へと亜鉛が移動し、亜鉛欠乏性肢端皮膚炎が発症することになる。鉛の投与を続けていても、50 mgの硫酸亜鉛を毎日経口投与すると、6週ほどで肢端皮膚炎は完治する。

3.2 銅、亜鉛の測定でカドミウム中毒の発現時期が予測出来る

有害化学物質の曝露と健康に対する危険を評価するために、ヒトの組織、分泌液、排泄物、呼吸などの化学物質、またはその代謝物を測定することを「生物学的モニタリング」と呼んでいる。鉛曝露者では、血液、尿、毛髪などの鉛を測定し、曝露量を評価し、健康影響の発現を予測することが出来る。

ところが、鉛、カドミウムをラットに1回だけ投与すると肝と腎の亜鉛が低下したり、1回だけ銀を投与したラットの腎の銅は7倍にも上昇する。こうなると、有害元素の生物学的モニタリングを行う場合には、「生体内微量元素の攪乱」という現象をよく理解し、判定しなければならないことになる。

しかし、一方では、他の生体内微量元素を測定すると、鉛、カドミウム、銀の健康影響発現時期の予測が可能となるかも知れない。

カドミウムに長期間曝露しているウサギやサルでも、他の生体内微量元素の攪乱がみられる。カドミウムに曝露していると、血漿、肝、腎皮質中のカドミウム、銅、亜鉛が上昇し、後に低下し始める。先ず亜鉛が、次いで銅が、そして最後にカドミウムの濃度が低下する。尿中の亜鉛、銅、カドミウムの濃度はこの時に著しく上昇する。尿中の亜鉛や銅が上昇し始めると間もなく、カドミウムによる健康異常（腎機能異常）が発現してくる。そこで、生体試料中の銅や亜鉛を測定すると、カドミウムの健康異常がいつ頃発現してくるのか見当がつく。

カドミウムによって、変動の起こるのは銅や亜鉛だけではない。鉛、コバルト、ニッケルも一時上昇したあと低下する。アルミニウムは一旦低下した後上昇する。マグネシウム、鉄、モリブデンは低下するだけで上昇はしない。

3.3 カドミウム中毒を銅の同時投与で改善する

上で述べたように、生体内の銅や亜鉛が不足するとカドミウムの健康異常が発現する。そこで、カドミウムを投与しているウサギに、同時に銅を多量に補うと、カドミウムの健康異常が軽減したり、健康異常の発現時期が遅れた。カドミウム汚染地域住民の健康異常の発現が抑制出来るかどうかについての研究が必要となろう。

3.4 アルミニウム毒性を亜鉛の同時投与で改善する

アルミニウムは透析痴呆、アルツハイマー病、筋萎縮性側索硬化症などの神経疾患の発症に関わりがあるとされ、ことに透析痴呆は、透析に用いた水道水に含まれていたアルミニウムによる医原性疾患として注目を浴びている。

マウスに塩化アルミニウムを静脈内に連日投与すると、糖尿、貧血、骨塩代謝異常、免疫機能異常が起こるが、同時に、亜鉛を静脈内に投与してやると、腎機能異常、こと

に尿糖排泄増加，血糖低下を改善することも出来る。

4. 生体内微量元素の攪乱を利用した治療

4.1 抗リウマチ剤としての金

比較的低活性と考えられている貴金属の健康影響は、これまで、薬効の作用機序が充分解明されていなかったため、検討した。

ヒトの治療量である0.1 mgAu/kgを12週間経口投与したラットでは、体重の軽度増加を除き、生体影響、腎・肝の微量元素ともに有意な変化を認めることは出来なかった。しかし、20 mgAu/kg投与（ラットの半数致死量LD₅₀の $\frac{1}{20}$ 、腎機能異常発症量の2倍）群では腎障害、肝障害、溶血性貧血などは起こったものの、肝の銅の他臓器へ移動した。すなわち、肝の銅は68%に減少したが、腎の銅は量-影響関係のある増加を示し、20 mgAu/kg投与群では正常値の5.7倍にもなった。リウマチ疾患に対し、銅を含んだ薬剤の静脈内投与が著効があるとされているが、銅が局所のプロスタグランジンE₂の産生を抑制し、プロスタグランジンF₂の産生を促進するためと考えられた。リウマチ疾患に対する銅療法の効果は金療法よりも良いとさえ言われている。したがって、オーラノフィン投与によって肝からの銅の移動が起こり、この移動した銅投与と同様の治療効果を上げているのではないかと考えられた。また、このため、銅投与の治療効果が金投与より優れていたのではないかと考えられた。

しかし、銅は治療量と毒性発現量が殆んど同じなので、銅治療を中毒を起こさずに行うことは難しかったと考えられる。そこで、比較的低活性の金をリウマチの治療に用いたのは、副作用を少なくし、生体内微量元素の攪乱を生かした治療法であり、東洋医学の英知を垣間見るように思える。

4.2 東洋医学で用いられる「水銀製剤」は有毒か？有効か？

インド、アラビア、中国では水銀を古来から健康薬として多用してきた。しかし、多量の無機水銀を経口摂取すれば、中毒になるので、「少量であっても危険」と考える人が多い。しかし、中毒学の立場からみると、「吸収率が低く、摂取量が微量なら中毒が起これとは言えない」。子供が口の中で水銀体温計を噛み砕き飲み込んで慌てることはない。胃腸管では殆んど吸収されず、大部分がそのまま尿中に排出されるので水銀中毒にならない。しかし、塩化メチル水銀などの有機水銀は胃腸管からよく吸収されるので、容易にメチル水銀中毒になる。水俣病がこの代表的な例である。

また、水銀の生物学的半減期は70日と短いので、少量の水銀を長期間飲んでいても、臨界臓器（中枢神経と腎）の水銀濃度は臨界濃度（中毒症状を発症させる水銀濃度）には達しない。したがって、腸管吸収率の低い化学形の微量の水銀を毎日飲んでいても決して水銀中毒にはならない筈である。そこで、インドから実際に使われている水銀薬を入手し、ラットに治療量の10倍量を、6ヵ月間経口投与したが、腎機能異常などの毒性を見出すことが出来なかった。腎の水銀蓄積量からもそのことが確かめられた。

では、水銀は本当に効果があるのだろうか。西洋医学では、薬の効果は、きちんとした実験計画に基づいて検討されている。患者を無選択に2群に分け、1群には薬を、他

群には偽薬を投与し、薬効を検討する。しかし、水銀薬の治療効果、健康薬としての判定はこれまで科学的に検討されたことがない。今後、こうした薬効の検討が緊急の課題と考えられるが、これまで幾千年の間使用されてきているので、水銀薬は効果があるとの前提で、薬効の機序について検討している。年をとると、必須元素としての銅と亜鉛が不足しがちなので、水銀によって生体内微量元素の攪乱を起こし、生体内の銅、亜鉛を重要臓器である肝臓に集め、生命の維持に必要な酵素や蛋白を活発に生産し、また、免疫系を刺激して感染防御を有効に行っているのではないかと考え、検討を進めている。

5. おわりに

アメリカでは亜鉛、銅の錠剤がスーパーマーケットなどで市販されている。火傷などは亜鉛を過剰に摂取すると回復が早くなるが、健康なヒトでは余分に亜鉛を摂取しても、尿尿中に排泄してしまう。そのうえ、老化ラットやマウスに多量の亜鉛を投与したうえで、鉛やカドミウムを曝露すると、却って中毒になり易く、また、死亡する動物さえいる。亜鉛過剰投与によって銅が肝から他へ移動することが関係していると考えられる。亜鉛や銅の錠剤をスーパーマーケットで販売することの可否は、生体内微量元素の攪乱の面からも、今後、充分に再検討する必要がある。

日本は、今、急速な高齢化社会を迎えつつある。生体内の微量元素のバランスが崩れると、老化、悪性腫瘍、循環器疾患、神経疾患、老人性脳疾患、免疫疾患などの病気になることも少しずつ分かってきている。また、こうした微量元素の平衡を是正したり、微量元素の性質を利用したり、幾種類かの微量元素を組み合わせ、病気を治療することも出来る。

さらに、どのような微量元素を、どのように食事から摂取すれば、こうした病気にならずに済むか、といった研究も少しずつではあるが始まっている。

我々は、老化ラットの尿中コプロポルフィリンが上昇していることを観察している。ヘム代謝に異常を来し、貧血が起きていることを示している。そこで、亜鉛だけ、銅だけを過剰に投与すると、尿中コプロポルフィリンは一層上昇してしまう。ところが、亜鉛と銅を同時に過剰投与してやると、尿中コプロポルフィリンは若いラットと同じレベルまで低下する。加齢により亜鉛が不足している時に亜鉛を過剰投与すると、肝の銅が移出してしまう。また、銅欠乏による貧血だからといって銅を過剰に投与すると、肝の亜鉛が移出してしまうので、亜鉛、銅を同時に投与することが必要なのだと考えられる。こうした事実は、加齢による造血系異常の治療、改善にあたっては、生物機能の総合的な改善に重点を置くことが必要であることを示唆している。

いずれにせよ、生体内微量元素の研究は始まったばかりである。微量元素を必須元素、有害元素と区分けして、その生体機能を研究する時代から、今では、全ての微量元素の生体内バランスを考えながら、どのような生物学的意義があるのかを追求し、また、医療への応用を考える時代になってきている。多元素分析の機器や技術の開発が急激に進んでいるが、今後、こうした機器や技術は、生体内微量

元素研究発展のためには欠かせないものであり、一層有用なものとなるであろう。

参考文献

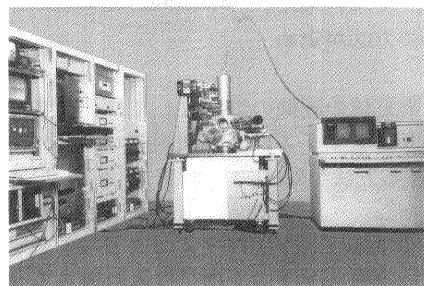
- 1) K. Nomiya and H. Nomiya: Trace Nutrients Res. 4: 55-66, 1989
- 2) K. Nomiya and H. Nomiya: Acta Pharmacol. Toxicol. 59 (Suppl. 7): 427-430, 1986
- 3) K. Nomiya: Handbook of Experimental Toxicology Vol. 80 (ed. E. C. Foulkes), pp. 101-133, Springer, Berlin, 1986
- 4) 野見山一生, 野見山紘子, 杉山誠一: 日衛誌. 44: 218-

219, 1989

- 5) K. Nomiya, H. Nomiya, O. Kunii and M. Yotoryama: Trace Elements Expt. Med. 2: 142, 1989
- 6) K. Nomiya and H. Nomiya: Nephrol. Dial. Transplant. 4 (Suppl.): 114-119, 1989
- 7) K. Nomiya and H. Nomiya: Abstract of 3rd Int. Congress on Automation and New Technology in the Clinical Laboratory p. 22, Kobe, 1988

Topics

高機能STM装置



このたび、日立製作所中央研究所では、超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) に、電界放射電子銃の鏡体を持つSEMを結合した高機能の複合装置を試作しました。従来のSTMは、他の装置との複合形は少なく、ほとんど単能機でしたが、種々の試料への応用を考慮してSTMの観察場所を明らかにするため、SEMとの複合化を行いました。

STMは、当初、原子オーダーでの観察に最大の意義があったため、試料の場所による差異を調べる必要は少なかったのですが、試料の観察、測定の対象が広がるにつれて、原子オーダーでの観察でも、種々の欠陥観察や原子層ステップを伴う結晶構造の観察に当たっては、試料の観察位置を明らかにすることが必要となり、さらに μm 領域での素子評価のためには、あらかじめ試料位置を探しだす必要があります。

試作装置のSEM鏡体は、S-800形と同形のもので、x, y, zおよび傾斜機能を持つSEM試料台上にSTM装置が設置されています。また結晶構造の確認

のため、反射高速電子回折 ($\mu\text{-RHEED}$) パターンを試料室下部で観察することができます。

STM装置は、3次元移動機構により、試料面の10 mmの範囲を移動し、探針もトンネル電流領域まで自動接近して、熱的ドリフトに対しても自動追従します。

走査トンネル分光 (STS) は、 ± 10 Vの範囲で64点での画像化が可能です。

I-5020/I-5040形 日立フーリエ変換 赤外分光光度計

日立の赤外分光光度計シリーズに、新しくフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) が加わり、さらにラインアップが充実しました。世界のトップシェアを誇る米国ニコレー社のFT-IR技術に、日立の豊富な赤外技術と経験が結合して誕生したものです。

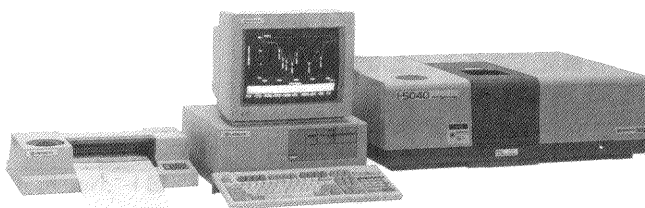
データ処理および制御部に、汎 (はん) 用パーソナルコンピュータ (PC) を採用し、操作性・機能性・拡張性を充実しました。操作手順の登録とその自動実行機能により、測定からデータ処理、レポート作成までの自動化に対応するなど、幅広くご利用いただけるフーリエ変換赤外分光光度計です。

■ 主な特長

- (1) 汎用PCを採用
大容量ハードディスクを内蔵し、豊富なデータ処理機能を備えています。さらにワープロなど市販の流通ソフトが利用でき、独自の機能拡張が可能です。
- (2) 簡単な操作
ファンクションキーを押すだけの簡単な操作で、測定、データ処理が行えます。さらに、キー操作手順をコンピュータに登録・記憶させ、自動再実行する高度な自動化機能を備えています。
- (3) 豊富な付属装置
日立の分散形赤外分光光度計シリーズのほとんどの付属装置を共用できるほか、光束を外部に取り出し、顕微鏡や長光路セルなど大形付属装置も容易に取り付けることができます。ソフト面でも、アドバンスドデータ処理、通信、スペクトルサーチ、スペクトルライブラリ、定量分析など豊富なパッケージが準備されています。

■ 主な仕様

- (1) 光学系
シングルビーム方式、マイケルソン干渉計 (Flex-Pivotベアリング方式)
- (2) 波数範囲
4,800-400 cm^{-1} (I-5020形)
6,000-400 cm^{-1} (I-5040形)
- (3) 分解能
4, 8, 16 cm^{-1} (I-5020形)
2, 4, 8, 16 cm^{-1} (I-5040形)



報 文

日常臨床検査における電解質成分測定信頼性と互換性の向上 —血清中Na, K, Clを例にして—

Improvement of Reliability and Comutability for Electrolyte Measurement in Clinical Field Method/Sodium, Potassium and Chloride in Serum

桑 克彦*

(平成元年 8 月 22 日受理)

1. はじめに

臨床検査データの使われ方を、大別して診断、治療、予防とすると、電解質成分は即治療に用いられる。そしてその重要度は、pH、 $p\text{CO}_2$ 、 $p\text{O}_2$ などの血液ガスと合わせて、体液の酸・塩基平衡維持のための要となる。また、そのための臨床的な取り扱い方についても、病態識別値や輸液治療時の処方値など、いずれも定常化している。

このような臨床的な要求に、日常検査として常に一定の信頼性を確保していくための種々の条件作りが成され、これに応えられるようになった。そして、これが日常臨床検査値の信頼性と互換性を向上させていく一つのモデルとなっている。本稿では、とくに血清中のナトリウム、カリウム、クロールの測定を例に、複雑な組成を有する血液試料分析の臨床化学的対応の成果を紹介する。

2. 正確さを基盤にした測定体系

分析化学的手法による測定法には、分析というある操作過程を経て値を出すため、測定法の特長から分析誤差の大小がある。したがって、測定法自体に階級付けがなされる。このような化学分析の合理性に基づいた測定体系がすでに確立されている¹⁾。

このうち各測定法を橋渡しする標準物質として、日常検査に対し最も効果的な実試料標準物質の設定が、データの互換性の維持に決定的な役割を果たす。

図1にナトリウム(Na)、カリウム(K)、クロール(Cl)の濃度測定における正確さの伝達を示した。とくにNa、K、Cl濃度測定の日常検査は、大部分がイオン選択電極(ISE)法であり、その特性として測定試料のマトリックスの影響を受けるため、実試料を基準化させた標準血清(reference serum)が必要不可欠である。

その目的のために、すでに標準値(certified value)を付した認証標準血清(certified reference serum, CRS)が確立されて頒布されている²⁾。また、このCRSを用いてデータの統一化を図るための指針も日本臨床化学会血液ガス専門委員会から出されている³⁾。このことにより、精密なデータを簡便、迅速に出す日常検査法の特長を、基準化された実試料標準で正確さの点から補完できることとなった⁴⁾。

3. 信頼性の確保と互換性の維持のための手順

日常検査値の信頼性は、精密さと正確さを一定の水準に確保することであり、互換性は基準化された実試料標準を指標にして、実試料での測定値が共有できることである。そのためには、実試料系における測定値の評価の方法が定められる必要がある。

電解質成分の濃度測定値の評価の方法としては、精密さは多数の患者試料をランダム化して2回測定する方法、正確さは標準を測定する方法が効果的である⁵⁾。図2にはそのための手順を示した⁴⁾。

まず、精密さの評価は試料数約50件を2回独立して測定する。このとき2回目の測定順序は1回目と入れ替えてランダムとする。得られた結果を同一試料同志で比較し、yのxへの標準偏差の大きさを測定法内 $Sy \cdot x$ として、あるいは差の標準偏差(SDdif)の大きさを求め、これらを個人の生理的変動幅(Sp)を基準にした許容限界($\frac{1}{2} Sp$)で判断する(表1)。さらに、精密さの維持の確認と変動因子の把握を、

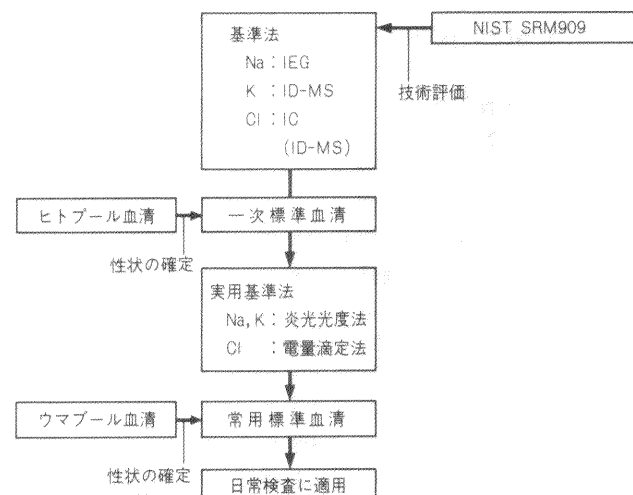


図1 Na, K, Cl濃度測定における正確さの伝達

* 筑波大学医療技術短期大学部 助教授

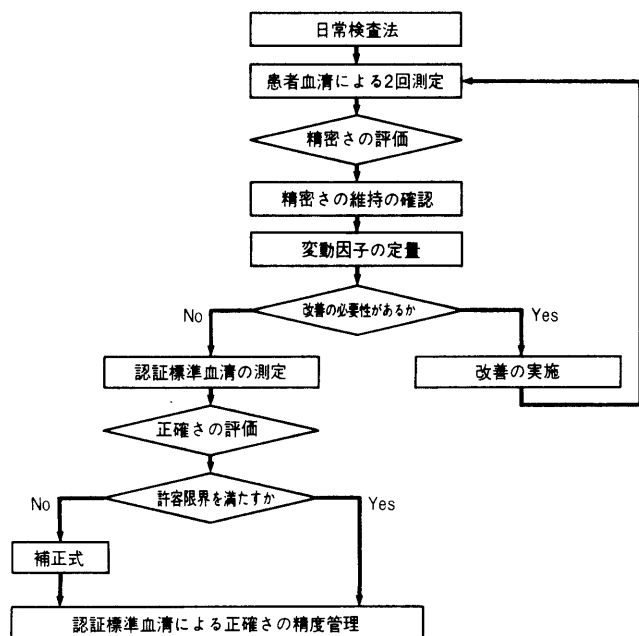


図2 信頼性の確保と互換性の維持のための手順

x-Rs, $\bar{x}$ -Rs-R管理図法を用いて行う。このとき改善の必要が生じたときは、変動因子の定量から対象因子が特定されるので、これを目安にして対策を実施する(表2)。

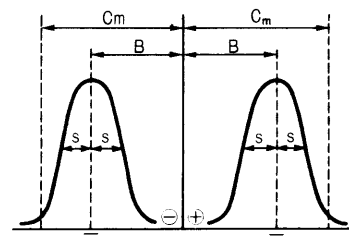
正確さの評価は、標準血清(CRS)をそれぞれの試料(H, M, L)について5重測定して得られる結果から、平均値($\bar{x}$)バイアスB($\bar{x}$ -標準値)、平均値の95%信頼限界($t \cdot s / \sqrt{n}$)および不確かさの大きさ C_m ($t \cdot s / \sqrt{n} + B$)を求め、許容限界で判断する(図3)。もし許容されなかったときは、標準血清による補正式を算出し、校正を行う。

4. 実施例

上記3.の手順に従って実施した例を示す。本例は1989年度に行われた茨城県臨床衛生検査技師会臨床化学検査研究班による県内42施設を対象にしたデータ統一化のためのものである⁶⁾。参加施設の測定方法の内訳数は、炎光光度法のNa, Kが17、電量滴定法のClが17、希釈ISE法のNa, Kが

表2 変動因子の解析

方 法	X-Rs, $\bar{x}$ -Rs-R管理図法
測 定 試 料	管理血清
投入サイクル	1日3回以上一定のサイクルで患者試料の間に入れる
測 定 日 数	5日間以上
計算の指標	(1) 日内変動(σ_w) 1) 長時間日内変動(σ_{w1}) 2) 短時間日内変動(σ_{w2}) (2) 日間変動(σ_b) 1) 長期間日間変動(σ_{b1}) 2) 短期間日間変動(σ_{b2}) (3) 総変動(σ_T)



n : 測定数
 $\bar{x}$: 測定値の平均値
s : 測定値の標準偏差
t : スチューデントt, $t_{0.975}$
X : 標準値
B : バイアス($\bar{x}-X$)
 C_m : 不確かさの大きさ

図3 標準を測定したときの不確かさの大きさ

24, 同様にClが21, 非希釈ISE法のNa, K, Clが1であった。

(1) 精密さの評価

各施設で患者血清50件を選び、これを2回独立して測定して、測定法内 $Sy \cdot x$ と差のプロットを行い、実測定状態でのばらつきの大きさを求めた。図4にその一例を示した。これらのデータから、試料の濃縮の影響や2回の検量の程度など、2回の測定が質的に同一であることを観察したうえで、 $Sy \cdot x$ あるいはSDdifの大きさを判断した。

全施設の $Sy \cdot x$ とSDdifの大きさを、測定方法別に $Sy \cdot x$ の

表1 許容限界

項 目	測定法内 $Sy \cdot x$	標準血清による評価	
測定試料	患者血清	標準血清(CRS)	
指 標	$Sy \cdot x$	$ts / \sqrt{n}$ *	B(バイアス)
Na	1.2	1.5	± 1.5 以内
K	0.1	0.1	± 0.1 以内
Cl	1.1	1.4	± 1.5 以内
根 拠	個人の生理的 変動幅 (Sp)	個人の 生理的 変動幅 (Sp)	IFCC/EWGISE JSCC-Survey

* n=5のとき, $t=2.776$ (濃度単位: mmol/l)

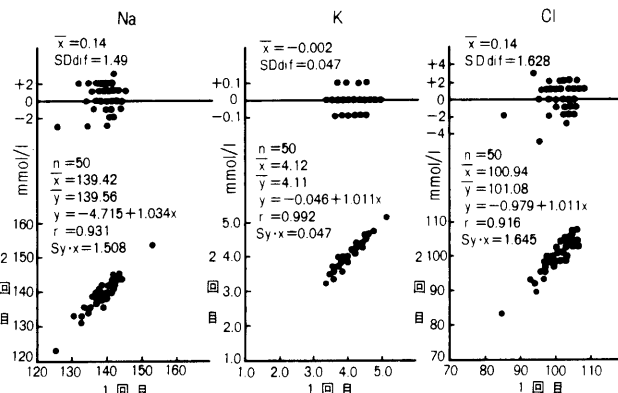


図4 測定法内 $Sy \cdot x$ と差のプロットの例(日立736-30Eによる)

小さい順に比較したものを図5に示した。その結果、許容限界 ($1/2 Sp$) の値 (Na: 1.2 mmol/l, K: 0.1 mmol/l, Cl: 1.1 mmol/l) を満たさなかった数は、Naで5 (18%), Kで1 (4%), Clで7 (27%) であった。

なお、このような評価の場合の統計的な扱いとしては、回帰分析による方法はロジカルでない点がある。すなわち、誤差が同じ2つの集団を比較する実用的な手法として問題がある。しかし現状では最も効果的であることから、現実的な現状把握の手段として使われる。

(2) 精密さの維持の確認と改善の実施

(1)で求めた精密さが、毎日の測定で維持されているかを推定するために、安定な管理試料を用いて表2の方法で変動因子の定量を行った。まず、図6のようなx-Rs, $\bar{x}$ -Rs-R複合管理図を書き、各測定値の変化を観察し、手法に従って各変動因子を定量した。

このうち総変動 $\hat{\sigma}_T$ が許容限界を満たさなかった数は、Naで2 (5%), Kで0, Clで3 (12%) であった。また、(1)で求めた測定法内 $Sy \cdot x$ あるいは $SDdif$ の大きさと $\hat{\sigma}_T$ の大きさは、ほぼ近似していた。

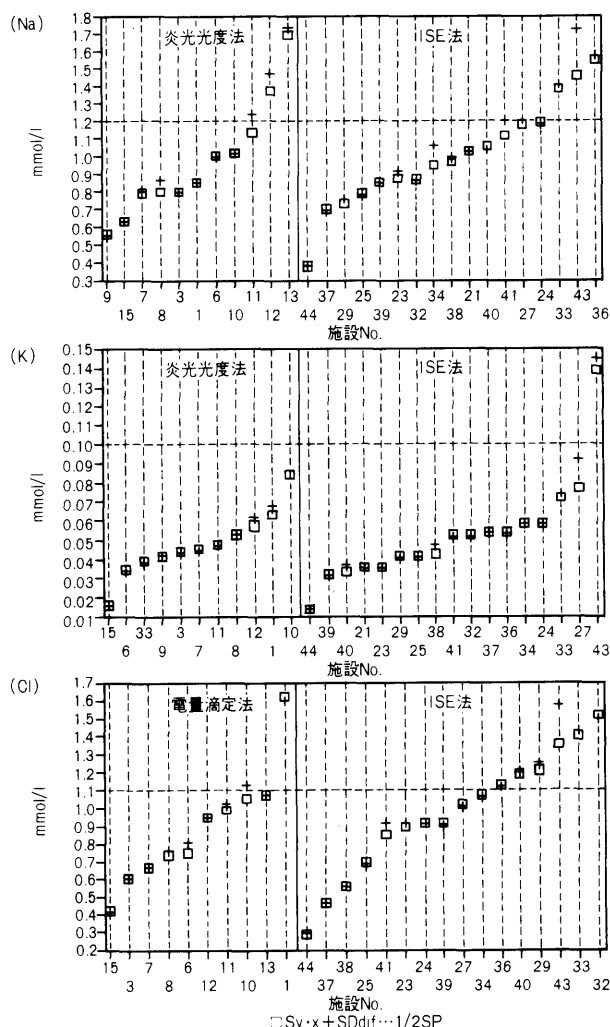


図5 精密さの評価結果

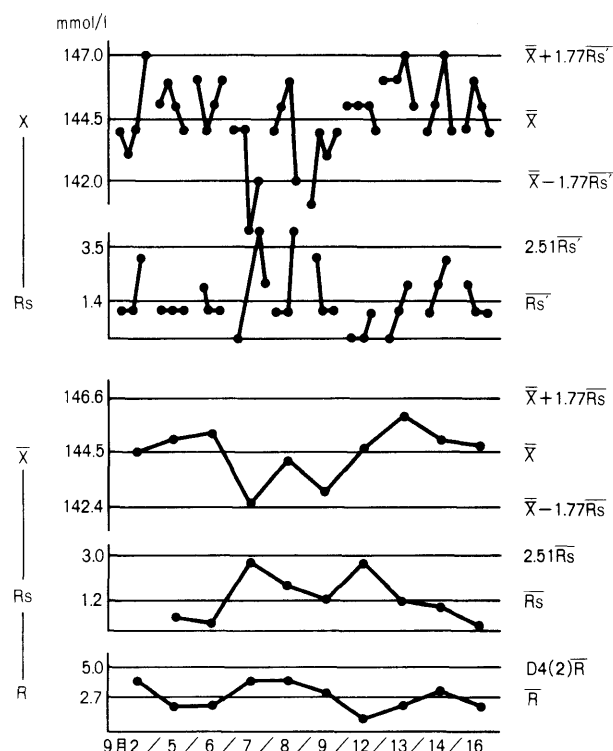


図6 x-Rs, $\bar{x}$ -Rs-R複合管理図 (Na) の例
(日立736-30Eによる)

ここで求めた各変動因子の大きさをそれぞれの分散の値として、総変動に占める割合を求め、相対比較したものを図7に示した。その結果、ばらつきの大部分は日内変動因子で占められており、さらにその内容は、分析装置の固有の現象による短時間日内変動 $\hat{\sigma}_{w2}$ であることも明らかとなった。

そこで許容限界を満たさなかった施設では、変動因子の定量値を目安に、精密さの改善のための対策を実施した。表3にはサンプリング系の改善 (サンプル量を20 μ lから40 μ lに増やしたなど) による効果をみたものを示した。これ

表3 変動因子の解析の比較 (Na)

変動因子		改善前	改善後
総変動	$\hat{\sigma}_T$	1.55	0.88
日内変動	$\hat{\sigma}_w$	1.31	0.80
長時間日内変動	$\hat{\sigma}_{w1}$	0.34	0
短時間日内変動	$\hat{\sigma}_{w2}$	1.26	0.80
日間変動	$\hat{\sigma}_b$	0.83	0.39
長期間日間変動	$\hat{\sigma}_{b1}$	0	0.1
短期間日間変動	$\hat{\sigma}_{b2}$	0.83	0.38

個人の生理的変動幅から Na: 1.2 mEq/l
求めた許容限界 ($1/2 Sp$)

試料: ヒトブール血清(自製) (濃度単位: mmol/l)
期間: 10日間
計算: X-Rs, $\bar{x}$ -Rs-R管理図法

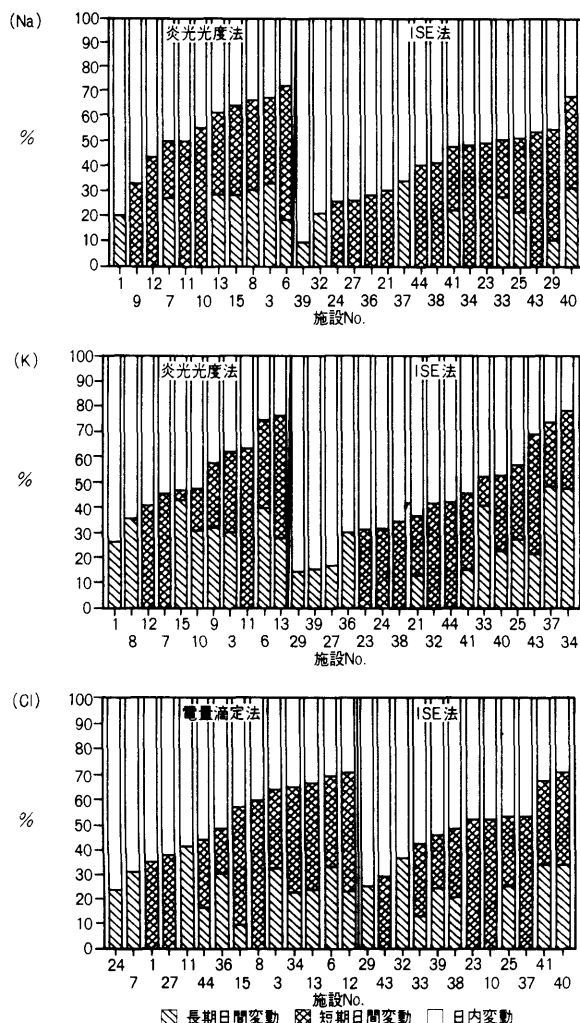


図7 変動因子の相対値の比較

により、測定法内 $Sy \cdot x$ も Na が 0.79 mmol/l, K が 0.02 mmol/l, Cl が 0.80 mmol/l となり、 $\hat{\sigma}_T$ も 0.88 mmol/l ですべて許容された。

(3) 正確さの評価

精密さが許容され、かつそれが維持されていることが確認できたところで、正確さについて評価した。

正確さの評価は、認証標準血清 (CRS) をそのまま測定試料として日常検査法で多重測定する標準を測定する方法に従い実施した。用いた CRS は 助化学品検査協会による常用標準血清 (凍結タイプ) であり、高値 (H)、中値 (M)、低値 (L) の 3 濃度の試料をそれぞれ 5 重測定した。得られた結果から、バイアス B、平均値の 95 % 信頼限界の大きさを求め、図 8 のようなバイアスのプロットで示した。

その結果、バイアスの大きさの範囲は、Na で $-5.4 \sim 2.9$ mmol/l, K で $-0.11 \sim 0.22$ mmol/l, Cl で $-4.5 \sim 3.9$ mmol/l であった。また、平均値の 95 % 信頼限界の大きさの最大値は、Na で 2.7 mmol/l, K で 0.22 mmol/l, Cl で 1.7 mmol/l であった。図 8 の結果からも明らかなように、臨床的にも問題となる互換性の悪さが明確になった。これらの

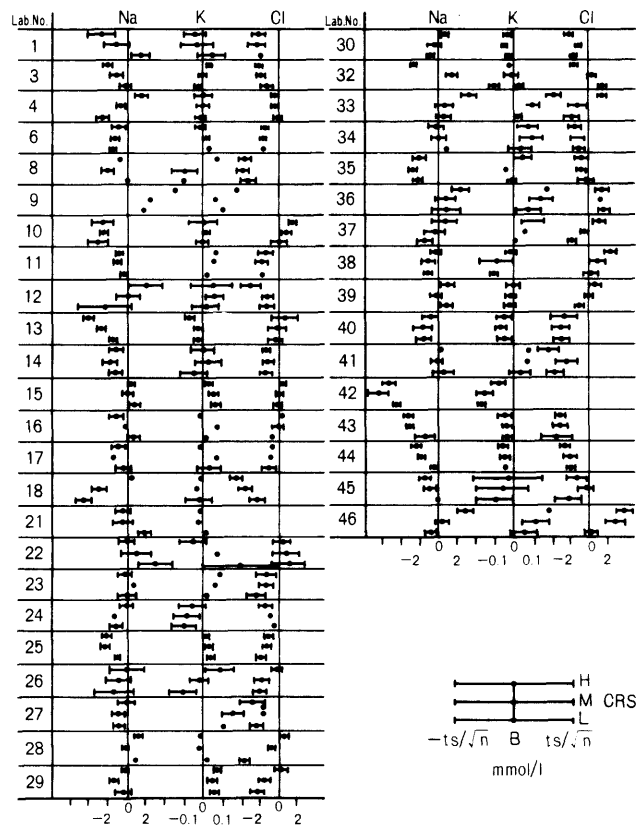


図8 標準血清による正確さの評価結果

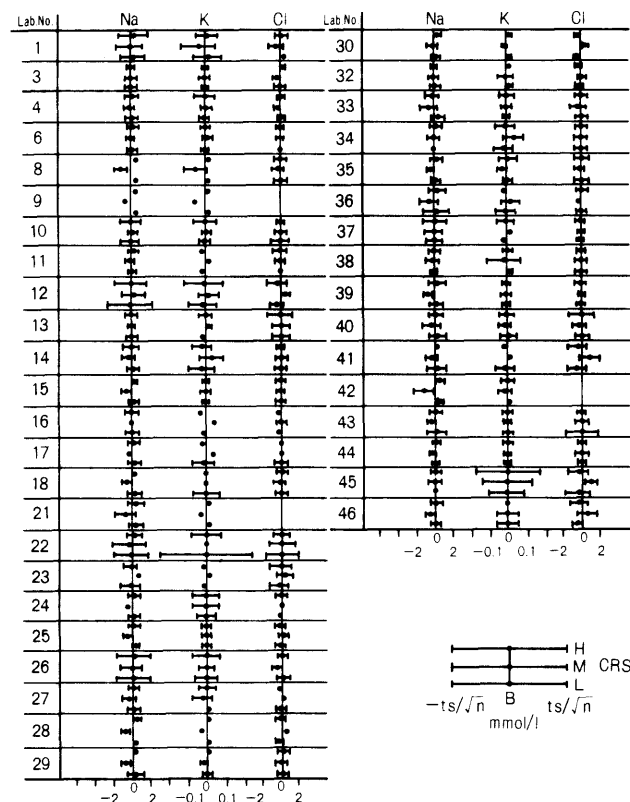


図9 標準血清による校正の比較

内容は、従来法の炎光光度法や電量滴定法でもISE法と同様であることがわかり、いずれの日常検査でも試料のマトリックスの影響を受けていることが示唆される。

このような測定法本来が有する誤差を改善するためには、実試料標準による校正が最も効果的であるので、標準血清の標準値に近似するように各装置ごとに補正式を求め、日常検査による測定値に対して補正を行った。その結果を図8と同様に処理したものを図9に示した。標準血清による校正の結果、バイアスの大きさの範囲は、Naで $-1.1 \sim 0.6$ mmol/l, Kで $-0.05 \sim 0.05$ mmol/l, Clで $-0.6 \sim 0.9$ mmol/lとなり大きく改善され、互換性の指標となることが示された。

これにより各施設はこの補正式を日常検査に導入し、データの互換性を確保することとなり、以後、これを維持していくために、定期的に標準血清を測定し、正確さを確認していくことになった。

なお、ISE法においては、電極を交換すると特性が変わることがあるが、各メーカーは標準血清で確認済みの電極を

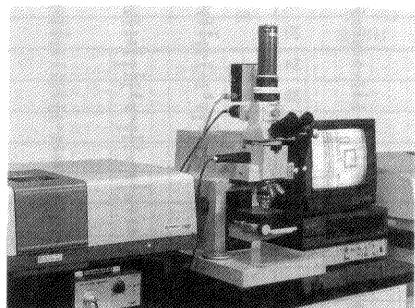
供給するようになっていることから、一度設定した標準血清による補正式は固定しておいて、電極だけ交換すればよいことになる。

参考文献

- 1) 桑 克彦：正確さを基盤にした測定体系と機器分析，実践臨床検査機器マニュアル，p.13，サイエンスフォーラム，1985
- 2) 桑 克彦：イオン選択電極用標準物質，臨床検査，33，741，1989
- 3) 日本臨床化学会血液ガス専門委員会：ISE法による血液中Na，K，Cl濃度測定の標準化一経過と実施，昭和63年7月30日
- 3) 桑 克彦：イオン電極用標準血清によるNa，K，Cl値の校正法，検査と技術，17，146，1989
- 5) 日本臨床化学会分析部会関東支部機器委員会：測定値評価の方法—濃度測定における精密さと正確さ—勧告法試案，臨床化学，16（補1）287，1987
- 6) 茨城県臨床衛生検査技師会臨床化学検査研究班：第4回筑波セミナー資料集，1，1989

Topics

日立顕微FT-IRシステム



固体試料の特定微小部位の赤外スペクトル測定の要求が、非常に高まっています。半導体や磁気ディスク、ポリマーフィルムなどの微小異物の同定や偏析状態の解析に、特にその威力を発揮するのがFT-IR用赤外顕微鏡です。無機物系の異物は、1ミクロン径以下まで元素分析する方法はありますが、有機物系は、数十ミクロン径が限界であり、特に反射による測定は困難でした。日立は生産技術研究所でこの解決に取り組み、10ミクロン径以下に効率よく絞り込むことに成功し、今回製品

化しました。

試料への入射光・反射光の分離を、ハーフミラーからエッジミラーに代え、光量利用率を向上（従来比約4倍）し、特に反射測定の高効率化を図りました。また光学系の最適化と、微小受光面積検出器の採用で、赤外線の影響を排除し、10ミクロン径以下の試料測定を高SN比で測定できます。固体試料の調製作業の低減にも非常に効果的です。I-5040形日立フーリエ変換赤外分光光度計と組み合わせてご利用ください。

■ 主な仕様

- (1) 被測定物の大きさ：約 $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 径
- (2) 測定波数範囲： $4,000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$
- (3) 測光方式：反射および透過方式（カセグレン式対物鏡）
- (4) 検出器：高感度MCT検出器

第16回 BMS談話会 開催さる

毎年恒例のBMS談話会が滋賀県守山市で7月17日(月)から7月20日(木)まで4日間の日程で開催された。今年の登録人員は開催地が琵琶湖沿岸でリゾート地でもあり、宿泊施設もテニスにゴ

ルフ、アスレチッククラブから屋内プール、そしてプラネタリウムまで付属するという豪華なホテルであることも手伝ったためか、例年になく多く、最終的には240人をも上回った。開催地選択に当たり、本年のBMS談話会の実行委員長である京都薬科大学橋本圭二先生が大変ご苦労なさったようであった。

琵琶湖と地球化学と題する特別講演で始まった講演内容は、例年になく密度が濃く活発な質疑応答が行われた。メーカー側からの講演内容としては、本年5月に開催された質量分析連合討論会のまとめという感が強かったが、LC/MS、MS/MSなど各社とも確実に進歩しているようであり、特にLC/MSでは、ユーザー側からミリマス測定の可能性についての質疑もあった。

また1日の講演終了後から行われる通称「ミッドナイトセッション」も非常に活発に行われ、大阪大学の松尾先生、塩野義研究所の中川先生ら多くの方々から貴重なご意見をいただいた。

本年からBMS談話会で土屋杯と称するテニス大会が開催され、その優勝カップは京都薬科大と日立のペアが授与された。来年もより盛大な談話会となるよう祈る次第である。

(加藤義昭 記)

精密洗浄におけるフロン対策と分析

Measures of Fron Consumption Reduction and Fron Analysis in Precision Cleaning

平塚 豊* 江口 欣也**

(平成元年 8 月 3 日受理)

1. はじめに

フロン(クロロフルオロカーボン:CFC)は冷媒、発泡剤、スプレー剤、洗浄剤として使われ、その安全性と性能の良さから先端産業での使用量の増大は著しい。とりわけ洗浄剤としてのフロン113は、毒性の少ない不燃性溶媒であるうえに、沸点が低くて乾燥しやすく、プラスチックやエラストマーに対してもほとんど傷めないなど、つごうの良い性質とあいまって、電子工業、精密機器工業、光学機器工業、自動車関連工業に広く使用されている。その使用量の最近10年間の伸びは、年間10~20%に達している。

ところが、大気中へ放出されたCFCが成層圏へと拡散してオゾン層を破壊する現象が明らかになり、地球環境保護の観点からフロン使用量を早急に規制する必要性が生じてきたのは周知の事実である¹⁾。

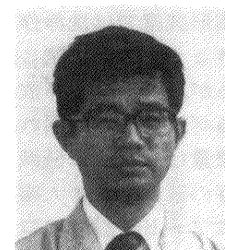
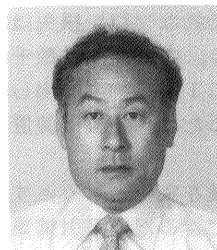
わが国も1988年に締結したモントリオール議定書に基づいて、1989年7月からオゾン層保護法が施行されている。その規制の内容は、1986年度実績の生産量に最初の4年間を固定し、次いで4年間ごとにその値を20%、50%と削減していくというものである。基準年から3年経過する間に30%消費量が伸びているから、今回の規制の適用は、現状の使用量を直ちに30%削減することを求めていることになる。

その後の国際輿論の動向はいつそう厳しい方向にあり、今世紀末までに特定フロンの使用を全廃する決議が今年中になされる勢いである。わが国の有力企業も使用全廃のプログラムを公表するところが少なくない。

フロン113でプリント基板や精密加工部品の洗浄を行っている企業は、表1に示すステップでのフロン対策を実施していく必要がある^{1),2)}。とりあえずは施行されたフロン等規制法に対応する消費量低減対策を早急に進めることになる。その場合、フロンの消耗原因調査、諸対策の効果確認のためのフロン濃度測定手段が不可欠なことは言うまでもない。本稿では、消費低減対策と関連してフロン113の分析法について述べる。

2. フロン消費原因調査及対策と分析

フロン洗浄の用途は、(1)プリント基板に電子部品をはんだ付けした後のフラックス残渣(さ)の除去、(2)精密機械加工した部品の脱脂、(3)精密機器、装置用組立て部品の汚れ除去、(4)水洗した精密部品の蒸気洗浄(乾燥)などである。洗浄の方法としては、(1)フロン槽に被洗浄物を浸漬(せき)して行う超音波洗浄と(2)ノズルから噴射させたフロン



で洗い流すスプレー洗浄が、一般に使用される。

フロンは不燃性でほとんど毒性がないことから洗浄装置は開放形で、簡単な排気を行う程度であった。揮発しやすいフロンを抑えるため冷却管を槽の上部に設けるが、フリーボード比を1.0にとっても自然蒸発量は $0.5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ くらいになるのは避けられない³⁾。

実際に洗浄作業をしているときは、それとは比較にならぬくらいに多量の揮散損失が起こっており、フロン消費量の90~95%は作業に原因がある。浸漬超音波洗浄を例にとれば次のことが挙げられる。

- (1) 被洗浄物を洗浄槽から引き上げるときに伴って生ずる気流といっしょに飽和フロン蒸気が槽外へ持ち出される。
- (2) 被洗浄物表面をぬらしているフロンは、いっしょに槽外へ出てから急速に揮散する。搬送状態の品物に水平面や上を向いたくぼみがあると、持出し量は著しく増大する。
- (3) 超音波照射時のキャビテーションによって、液面からフロンミストが放出される³⁾。
- (4) 槽の上方に水平に流れる空調気流があると、蒸気揮散を促進する。

これらの現象によるフロン損失への影響は、洗浄装置の構造、運転条件、設置環境などによって左右されるから、実際の要因寄与率を明らかにするには運転状態で装置各所

表1 フロン対策のステップ

方 針	具 体 策	実 現 性	課 題
消費量削減	放散防止：洗浄装置の密閉化 排気回収：個別又は集中回収装置 再生利用：インライン蒸留再生	即 時	設備投資の回収
洗浄システム転換	水溶液洗浄 エタノール洗浄 BIO ACT洗浄 その他	3~4年後	乾燥 排水処理 防災 実用評価
代替フロンへの切替	HCFCなど別フロン フロロアルコール パーフロロカーボン その他	6~8年後	新規開発 毒性確認 実用評価

* 日立プラント建設株式会社 クリーナールーム事業部

** 株式会社 日立製作所 生産技術研究所 第二部

でのフロン濃度を頻繁に測定する必要がある。

消費原因解析後、生産上許容できる範囲で搬送方法や運転条件の変更を、場合によっては装置の改造も行う。その効果を確認するため、調査時と同様の一連の測定が必要となる。

ここまでの段階で、通常20～30%の消費低減が期待できると思われる。それ以上の低減率を望むならば、装置を開放形から密閉形に変えたり、揮散フロンを回収できるようにする大改造が必要となる。

密閉形装置では洗浄作業に伴う動的なフロン損失は密閉筐（きょう）体内に閉じ込められる。内部濃度は数千ppmになるが、外部への揮散は数分間に1回品物の取出し時に開けるゲートからの漏れだけになるため、開放形装置に比べ消費量は $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ に低減される。

既存の装置のまま大幅な消費低減を実現しようとすれば、装置にフードを設けフロン蒸気をできるだけ吸引捕集して回収する対策が必要となる。吸気中のフロン回収には活性炭吸着方式が適用される¹⁾。この場合、ダクト気流の風量やフロン濃度などの把握が、回収装置のタイプや規模を決定するうえで重要なデータとなる。もちろん回収装置が完成したときの性能確認と活性炭の経時劣化の監視に、入口濃度と出口濃度の測定が必要である。

活性炭から脱着回収したフロンは水分離後、蒸留精製して再利用される。分離水にはフロンが少量ながら溶解するから、そのまま排水することはできない。排水処理に関連して水中のフロン濃度の測定が必要である。蒸留フロンを再利用するには新品並みの純度が望まれる。活性炭から脱着させたフロンに混入してくる不純物成分や蒸留装置の分離性能が関係してくるが、まずはJIS⁴⁾に従った純度分析が必要である。

3. フロン分析法

3.1 気中フロン濃度

気体状フロン113の最も優れた分析法はガスクロマトグラフィ（以下ガスクロと略す。）である。ガスクロ装置には通常ECD、FID、TCDのいずれかの検出器が付いている⁵⁾。フロンに対する検出感度はECDがもっとも高く、次いでFID、TCDの順であるが、それぞれの間の感度差は約3桁

もある。フロン洗浄装置の関連で分析する場合、フロン濃度は数十ppmから数千ppmのレベルであり特にECDを使う必要はみられない。

測定場所の気体をサンプリングする方法には、直接捕集法と固体捕集法がある。サンプリング法と所有するガスクロとの組み合わせで表2のように5通りが考えられるが、それぞれの利点、問題点を考慮して適用する。

(1) 直接捕集法

測定場所が分析室から離れているとサンプル気体を容器に採取して持ち帰り、その一部を分取してガスクロに導入する。そのため、容器としては表3のものが利用される。使用に先立っていずれも清浄空気に窒素を容器内に数回以上出し入れしてクリーニングする。それでも高濃度サンプルを入れた容器は、低濃度サンプルの採取に使ってはならない。

テドラーバッグとガラス注射筒に採取したサンプル中のフロン濃度の経時変化を図1に示す。注射筒はガスの保存性が悪いから、サンプリング後時間を置かずに分析できる場合以外は使わない。現場に持っていける小形ポンプがあればテドラーバッグがもっとも使いやすい。

(2) 固体捕集法

細いガラス管に充てんした吸着剤粒子にサンプル空気を流して、フロンを吸着捕集する。吸着剤としては、Tenax

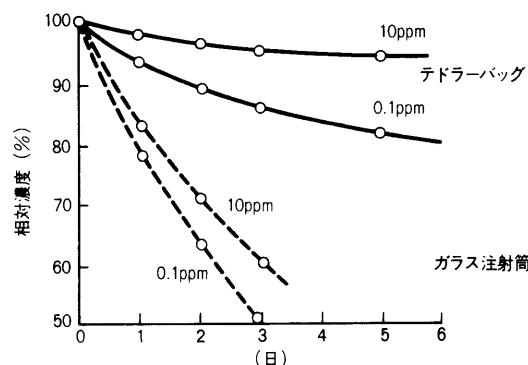


図1 テドラーバッグおよびガラス注射筒捕集フロン113濃度の経時変化

表2 気中のフロン113分析法

	ガスクロ検出器	サンプリング	測定濃度範囲	利 点	問 題 点
1	ECD	直接捕集	1～100 ppb	高感度、選択的 大気環境直接捕集で測定可 分析操作容易	放射線源使用届け 放射線取扱資格者(2種)
2	FID	直接捕集	1～10,000 ppm	作業環境直接捕集で測定可 分析操作容易	捕集サンプル容器がかさばり 運搬がたいへんである。 サンプルの保存はできない。
3	FID	固体捕集-加熱脱着	1～1,000 ppb	捕集サンプルは運搬しやすい。 保存性が良い。湿度影響が少ない。 低濃度測定可	分析操作が複雑 サンプルのおよその濃度が 不明だとやりにくい。
4	FID	固体捕集-溶媒抽出	10 ppb～1,000 ppm	捕集サンプルは運搬しやすい。 保存性が良い。 抽出液の分取で広範囲の濃度に対応可	分析操作が複雑 湿度の影響を受ける。 抽出溶媒(CS ₂)有毒。
5	TCD	固体捕集-溶媒抽出	1 ppm以上	高濃度測定向き 抽出液の分取で濃度未知試料でも対応可	分析操作が複雑 湿度の影響を受ける。 抽出溶媒(CS ₂)有毒。

表3 直接捕集用容器

種 類	材 質	サンプル保存性	可 搬 性	サンプリング機材
テドラーバッグ	フッ化ビニル膜	吸着，リーク小 1～2日はもつ。	軽い，破損しない。 かさばりやすい。 (大容量捕集に適する。)	サンプル吸引ポンプ 吸引用密閉ケース 流量計，バルブ
注 射 筒	ソーダガラス プラスチック	リークしやすい。 短時間	現場分析用にのみ使用。	—
真 空 容 器	バイレックスガラス 石 英	吸着の心配あり。 数日はもつ。	重い 破損の注意必要	事前に真空排気しておく。

-TATM (2, 6-Diphenyl Phenylene Oxide系の弱極性のポリマービーズ, 35/60メッシュ) か、活性炭 (例えば, NIOSHとOSHAの仕様に従うSUPELCO社のORBOTM-32吸着管) を使用する。両者とも常温で吸着できるが、活性炭の場合はサンプル空気中の水分も吸着するので、高湿度の場合はフロンの保持容量が低下するのに注意する必要がある。

Tenax管でのサンプリング方法を図2に示す。捕集管はチャンネリングを防ぐため垂直に保持して使用する。フロンを捕集したTenax管は分析室に持ち帰り、図3に示す方法で加熱脱着させガスクロに導入する。このTenax管の最大試料空気採取量とガスクロ導入時の脱着温度は、内径3

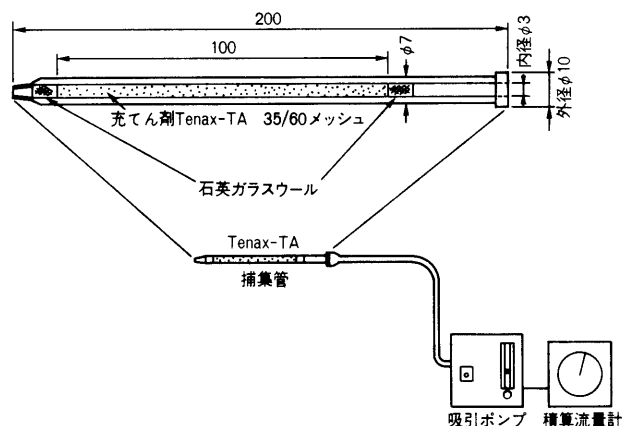


図2 Tenax管によるサンプリング方法

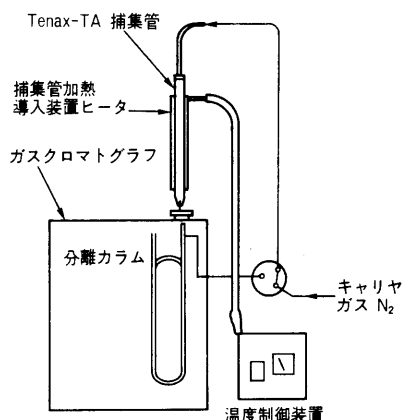


図3 Tenax管に捕集したサンプルの加熱脱着によるガスクロへの導入方法

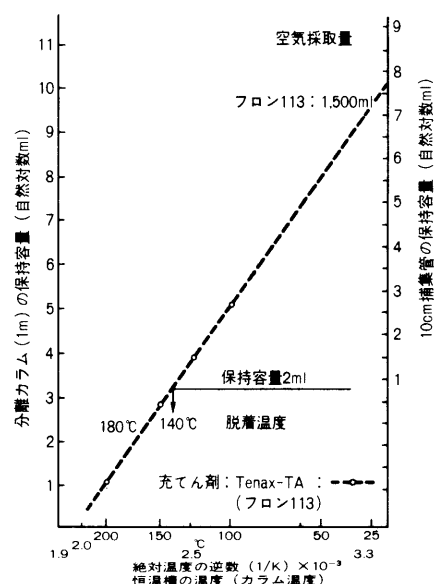


図4 常温吸着法におけるフロンガスの捕集容量および脱着温度

mm、長さ1 mのTenaxを充てんした分離カラムで、種々の温度でのフロン113の保持容量を測定して得た図4の関係から求めた。すなわち、10 cmの捕集管は25 °Cで1.5 lまで採取でき、脱着温度を140 °Cにすれば2 mlのキャリアガスで導入できる。

活性炭捕集管は内径4 mm、長さ10 cmのガラス管にガラスウールで分離して、100 mgと50 mgの活性炭が密閉充てんされている⁶⁾。使用時に、やすりで両端の封を切り50 ml/minの流量で30分吸引する。サンプリングしたチューブから前部100 mgの活性炭を3.7 mlの隔壁付き容器に取り、2 mlのCS₂をシリンジで隔壁を貫通して注入する。その際注射針をベント用に隔壁に差し込んでおき、CS₂を入れたら直ちに抜き取る。ときどき振り混ぜながら30分間抽出する。抽出液2 μlをガスクロに注入する。後部50 mgの活性炭はバックアップ用で同様に抽出して分析し、ロスの有無を確認する。

Tenax管の場合は吸着サンプル全量を分析にかけるので、フロン濃度に応じてサンプル吸引量を調節する。活性炭管の場合は1.5 lを捕集し、抽出後のCS₂液をフロン濃度に応じて分取して注入する。フロン濃度が未知の場合は活性炭管法のほうが融通性がある。

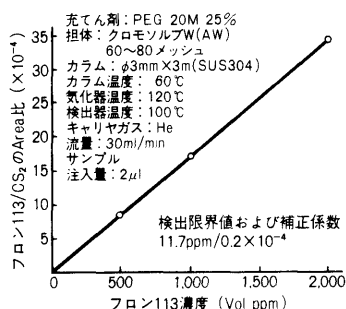
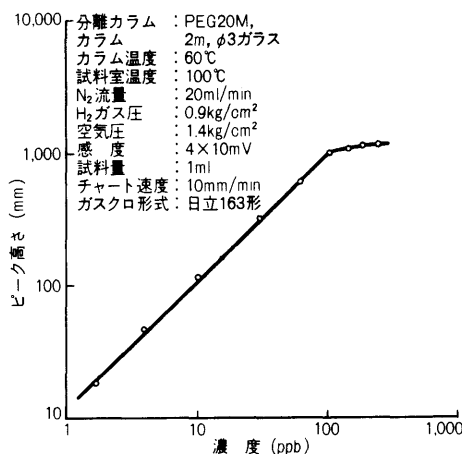
図5 フロン113/CS₂のArea比と濃度の関係

図7 フロン113の検量線 (検出器ECD)

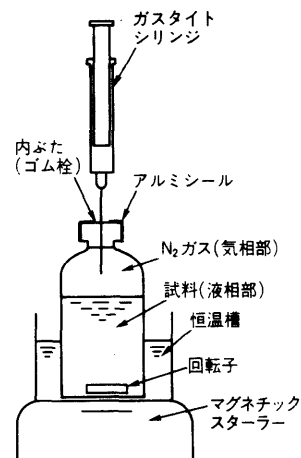


図8 バイアル瓶からの採取方法

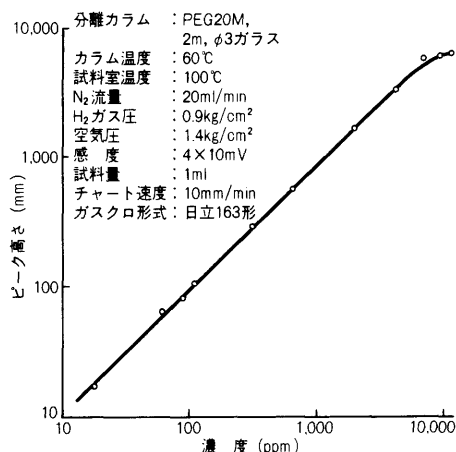


図6 フロン113の検量線 (検出器FID)

(3) 定量法

TCD検出器はキャリアガス (通常Heを使う。) と試料成分との熱伝導度の差を利用して検出するため非選択的で、炭酸ガスや水にも応答する。空気試料は炭酸ガスと水を多く含むので、フロンより前にこれらのピークが溶出するたいていの分離カラムでは定量が妨害される。活性炭に吸着捕集後、いったん溶媒に抽出した試料の場合には使用できる。その場合の定量条件とCS₂との面積比によるフロン113の検量線の例を図5に示す⁶⁾。

FIDは有機化合物に対し優れた感度を持つ反面、CO₂、H₂O、CS₂などの無機化合物にはほとんど応答しない。フロン113について作成した検量線の一例を図6に示す。10 ppm以上のフロン濃度を直接注入で定量できる。

ECDはハロゲン化合物に対して選択的に高感度を持つ検出器で、この検出器を付けたガスクロで測定したフロンの検量線を図7に示す。1 ppb以上の定量感度を持つが、フロン対策を目的とする分析のように高い濃度の試料はかえって希釈の操作が必要となる。

3.2 水中の溶解フロン濃度

(1) パージ・アンド・トラップ法

小形インピンジャ (30 ml) に分離水を25 ml採取し、室温で窒素を0.3~3 ml/minの割合で流しフロンをパージする。パージガスはテドラーバックまたはTenax管で捕集する。通気N₂ガス量は500 mlである。捕集した試料はそれぞれ気中試料の場合に準じてガスクロで定量する。

(2) ヘッドスペース法

全容積126 mlのバイアル瓶に分離水を75 ml採取し、回転子を入れてから気相部分をN₂で置換し隔膜付きのキャップをする。恒温水槽中で攪拌 (かくはん) しながら1時間置き、フロンガス濃度が気液平衡に達するようにする。ガスタイトシリンジで図8のように隔膜を通して気相のN₂ガスを200 μl採取し、ガスクロに注入して定量する。

気液平衡後の気相中フロン濃度C_gは次式で示される⁷⁾。

$$C_g = C_L^0 / K + \beta$$

ただし、C_L⁰は平衡に達する前の液中フロン濃度、Kは分配係数 (C_g/C_L)、βは相比 (V_g/V_L) である。あらかじめ測定温度 (恒温槽温度) で既知濃度試料でKを求めておけば、C_gの測定値からC_L⁰ (分離水フロン濃度) が求められる。

3.3 フロン純度

トリクロロトリフルオロエタン (フロン113) の品質および試験法については、JIS K1528-1982で規定されている⁴⁾。純分はフェニルシリコンを分離カラムに用い、TCD付きガスクロで面積百分率法で定量する。純分は99.5%以上が要求される。

蒸発残分は0.01%以下が要求される。図9に示す蒸発器を用い、約800 gの試料を恒温水槽 (約90℃) で加熱して1.5~2時間かけて蒸発させる。最後に秤 (ひょう) 量管部分を105±2℃の空気恒温槽中で約30分間乾燥してから秤量して求める。

蒸発残分が比較的多い場合には、秤量管の残分をKBr結晶に塗布して赤外吸収スペクトルを測定し、その成分を調べる。その成分から残分の混入の由来がしばしば明らかになる。

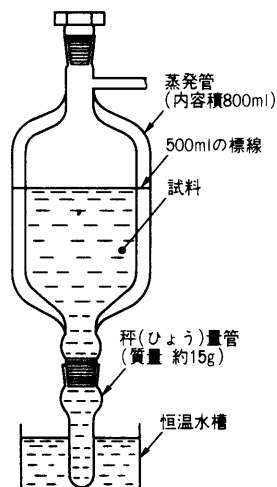


図9 フロン中の蒸発残分を測定するための蒸発器

酸分は試料から水で抽出し、ブロムクレゾールグリーンを指示薬として水酸化ナトリウム溶液で滴定して求める。要求値は1 ppm以下である。

フロン中の水分はカールフィッシャー法で定量する。規格値は20 ppm以下が要求される。

4. おわりに

フロン洗浄を実施している企業では、早急に消費量を30%は低減する必要に迫られる。従来多少安易に使用していた嫌いがあり、それだけに真剣に見直しをすれば当面の規制には十分対応できると思われる。

一方で近年中にフロンが使えなくなる情勢がみられる。そうなるとフロン問題の中心は近い将来に、消費削減から代替方法の検討に移さざるを得ない。その意味でフロン低減対策は目標を定め効果的な手を迅速に打つことが重要である。そのためには、消費原因調査や対策の効果確認を計測データによって裏づけながらアプローチするのが有効である。

分析目的からみて感度も精度も高度にする必要はなく、むしろ簡便で迅速な方法を駆使して、豊富なデータを集集し解析していくことが大切である。洗浄作業時のフロン揮散状態を調べる場合のように、品物の動きによってフロン濃度が著しく変化する例では、バッチ的にサンプリングするのは実態が明らかにできない。紙数の関係で詳述できないが、分離カラムを除きFID検出器で連続的にフロン濃度の変化をモニターする方法が利用できる。

参考文献

- 1) 高市 況：NIKKEI ELECTRONICS, No.474, 268 (1989-5), No.477, 302 (1989-7)
- 2) 高田, 荻原：NIKKEI NEW MATERIALS, 48 (1989-7-17)
- 3) 日本フロンガス協会編：特定フロン適正使用マニュアル, p.54 (1989-1)
- 4) JIS K1528-1982：フルオロエタン類, 日本規格協会
- 5) 大谷, 柘植：ぶんせき, No.10, 724 (1988)
- 6) 森坂：洗浄設計, Spring, 8 (1987)
- 7) 恩田：ぶんせき, No.12, 862 (1987)

Topics

第6回 液体クロマトグラフィー 春季討論会 開催さる

5年前から毎年恒例となってきた液クロ春季討論会が、今年は葡萄とワインで有名な甲府で、5月26日(金)に開催された。会場は山梨大学工業会館で、口演18件、ポスター20件の発表のほか、メーカー31社のカタログ展示も行われた。

当日は朝から前夜来の小雨が本降りとなったが、8時すぎから次々と参加者が集まり、受付嬢もてんやわんやの忙しさで、結局193人が登録された。本会は、毎年約20%ずつ参加者が増えて

きており、実行委員の先生方も嬉しい悲鳴で会場確保にも苦慮しておられると聞く。

定刻9時、今回の世話人である山梨大学工学部の鈴木義仁教授の開会挨拶で討論会が始まった。「LCにおける検出法の新展開(試料前処理を含む)」を討論主題として行われ、口演ではカラム充てん剤や分析条件に関する研究、検出法やカラムスイッチング法による前処理の自動化、胞汁酸やたん白質の応用例など18件を6つのグループに分けて行われた。それぞれ発表15分、討論5分の時間配分も適切で、熱心な討議がなされたわりには、各グループの座長の計らいで時間の遅れもなく進められた。

一方、午後ポスターセッションが始まった。最初に座長がテーマを紹介し、発表者がひとくちコメントを述べたあと、約1時間半にわたってそれぞれ自由討論に入った。これは今回初めての

試みであったが、研究の目的などを知ろうえでも大変役立ったと好評であった。

日立からは、イナートポンプを利用した錫(II価・IV価)の分析法についてポスターで発表、熱心な討論をいただいた。

討論会終了後、厚生会館で懇親会が参加者約70人で盛大に開かれ、呼びもののワインの銘柄当てクイズでは、さすが地元の山梨大の学生さん1人だけが正解で、賞品のワインが贈られ、2時間余の討論や談笑もあつという間に過ぎ去り、次回の討論会の再会を願って散会となった。今年は秋の討論会が第10回記念国際会議Cis'89として日本都市センタで開かれ、液体クロマトグラフィーのますますの発展が期待される。(鷹野重威 記)

作業環境における有機溶剤の分析

Gas Chromatographic Analysis of Airborne Organic Solvent in the Working Environment

高山 正*

(平成元年 7 月 20 日受理)

1. はじめに

作業者が有害物質を取り扱っている作業環境では、有害物質のガス、蒸気、粉じんなどが作業者の健康に影響を及ぼしている。有害物質の量を多く使用すればするほど有害物質の発散量は多くなり、有害物質の発散量が多くなると作業場の環気中有害物質濃度は高くなり、作業者へのばく露濃度は高くなると言える。そこで作業環境測定を行い、有害物質の実態を的確に把握して、それに基づいて適正な作業環境管理を行うことが重要になってくる。

作業環境の状況が、作業環境改善のための何らかの対策を行うべきかを判断するために、作業環境測定が行われている。

特に有機溶剤を使用している作業場としては、塗料、印刷インキ、接着剤を使用する作業場、洗浄剤を使用する作業場、合成樹脂を製造・加工する作業場に大別される。このような作業場では、作業に伴って有機溶剤が蒸発し、その蒸気によって作業環境の空気を汚染することになる。その作業環境の空気を採取してガスクロマトグラフによって分析するまでを述べる。

2. 試料採取方法

環気中の有機溶剤の蒸気を採取する方法としては、(1)試料空気を所定の吸収液中に通じて液体表面と接触させ、溶解、反応などを利用して測定対象物質を捕集する液体捕集方法、(2)試料空気を固体粒子層などに通じて、ガス状物質を固体粒子などに捕集する固体捕集方法、(3)吸収、吸着などの過程を経ずに試料空気を捕集容器内に捕集する直接捕集方法などがある¹⁾。

液体捕集方法によって採取された試料は、一般的に適当な発色試薬による化学反応を利用して、吸光光度計によって分析することになっているが、あまり利用されていないのが現状である。

固体捕集方法および直接捕集方法によって採取された試料を、ガスクロマトグラフによって分析するのが一般的である。固体捕集方法の固体粒子層にはシリカゲル、活性炭などの吸着剤やガスクロマトグラフ分析用のカラム充填剤が用いられているが、大部分は活性炭である。脱着溶媒の種類は二硫化炭素、メタノール、アセトン、精製水などであるが、ほとんどは二硫化炭素が使用されている。活性炭の二硫化炭素による脱着率は、ハロゲン炭化水素類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などには優れているが、アルコール類、ケトン類、エステル類、セロソルブ類など

はあまり良くない²⁾。また、小型軽量、試料の保存、分析の効率化などの利点がある。

直接捕集方法の捕集容器として捕集袋(テドラーバッグ)、真空捕集瓶などが用いられているが、漏れ、濃度減衰、吸着などの問題がある。しかし、テドラーバッグ5 lおよび真空捕集瓶1 lでは濃度保持率が良いということと、試料の前処理を必要としないで分析できるということから、この方法が有機溶剤蒸気の捕集方法全体の約6割を占めていると言われている²⁾。

3. 試料分析

作業環境測定のデザインを行う際には、どのような溶剤がどのような状態で発散しているかを見極めることが必要であるので、測定対象物質がなんであるかを決定するため定性分析が行われる。そこで、測定のデザイン実施時に作業場で使用している溶剤の入った容器のラベル(成分表示および含有量)を見るとともに、溶剤を少量採取するか、あるいは環気中の空気を捕集してきてガスクロマトグラフで分析し、事前に測定対象物質を決定する。

図1~7は、試料の入った容器の気相部分をガスタイプシリンジで少量採取して、ガスクロマトグラフ分析したものである。共沸混合物の場合を除いて、混合溶剤の場合には含まれている溶剤の蒸気圧、沸点が異なるので混合溶剤から蒸発して出る蒸気の組成は、一般的に溶剤の組成と同じではない。

図1は塗装表面の汚れをふきとるために使用するシンナーであり、主成分はエタノールであるので容器には成分表示はない。

図2は塗料シンナーであり、主成分はトルエンであるが、その他に酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどが含まれている。

図3は塗料シンナーであるが、トルエンのほかにエチルトルエン、トリメチルベンゼンなどの高沸点の溶剤が多く含まれている。

図4は塗料シンナーであるが、トルエンはほとんど含まないでメタノール、酢酸エチル、アセトン、1-ブタノールなどが含まれている。

図5はコーラタールの希釈用シンナーであり、主成分はキシレンであるが、石油系溶剤が含まれているので、n-ノナン、n-デカンのほかに高沸点の溶剤が多く含まれている。

図6は接着剤であり、(a)はn-ヘキサン、アセトン、酢酸



* 三洋電機株式会社 人事部 環境・安全衛生部、主任技術員

PEG 20M 10%
Chromosorb WAW 60/80mesh
SUS I.D. 3mmφ×1.5m
Col. 85℃
Inj. 150℃
N₂ 30ml/min

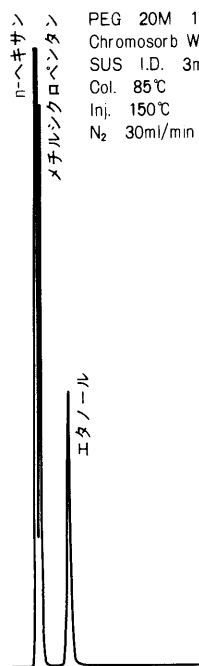


図1 シンナー分析 (1)

CHART NO. 661-7501

PEG 20M 10%
Chromosorb WAW 60/80mesh
SUS I.D. 3mmφ×1.5m
Col. 85℃
Inj. 150℃
N₂ 30ml/min

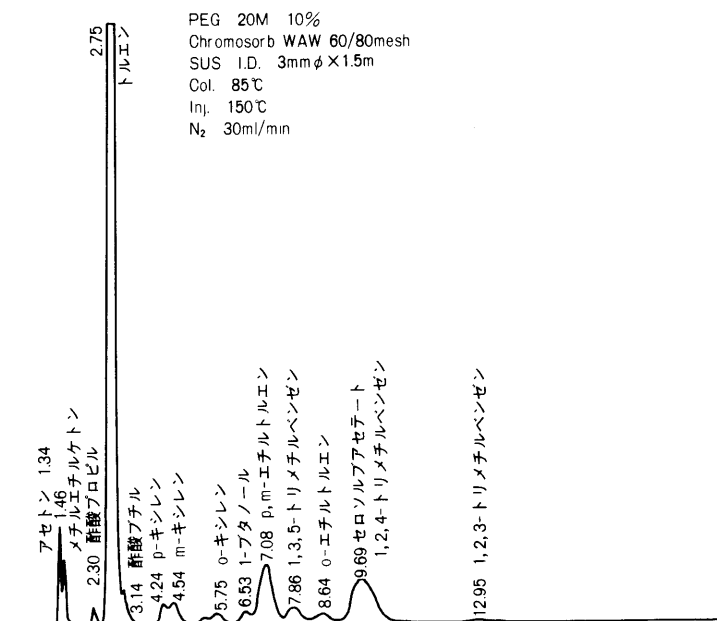


図3 シンナー分析 (3)

CHART NO. 661-7501

PEG 20M 10%
Chromosorb WAW 60/80mesh
SUS I.D. 3mmφ×1.5m
Col. 85℃
Inj. 150℃
N₂ 30ml/min

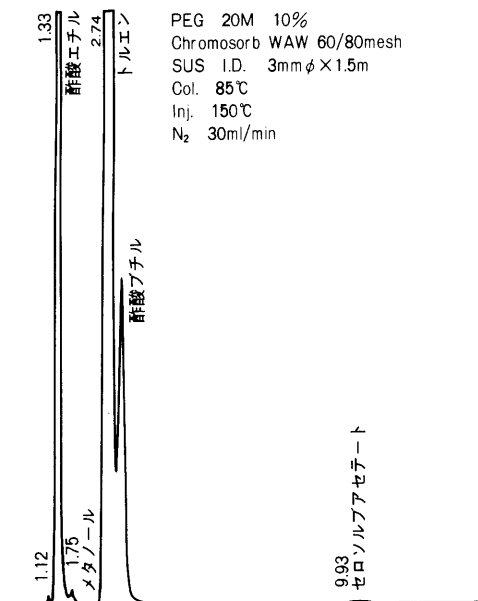


図2 シンナー分析 (2)

CHART NO. 661-7501

PEG 600 10%
Chromosorb WAW 60/80mesh
SUS I.D. 3mmφ×1.5m
Col. 65℃
Inj. 150℃
N₂ 30ml/min

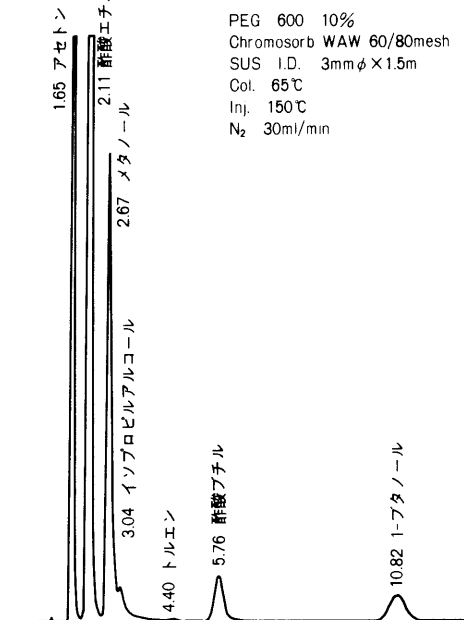


図4 シンナー分析 (4)

エチル、トルエンなどが含まれ、さらにベンゼンが少量含まれている。(b)は酢酸メチル、酢酸ビニル、メタノールが含まれている。

図7はデザイン関係で使用されているマーカー液、マーカーペンであり、マーカー液(a)はキシレンが主成分である。そこでキシレンの含まれていない有害性の少ないもの

を使用しようということで、マーカーペン(b)の溶剤を分析したところ、エタノールが主成分で酢酸ブチルも含まれていた。

作業環境測定に使用されている充てん剤は、直接捕集方法および固体捕集方法(活性炭)で採取した試料の分析ではPEG20Mが共通して使用され、その他に直接捕集方法で

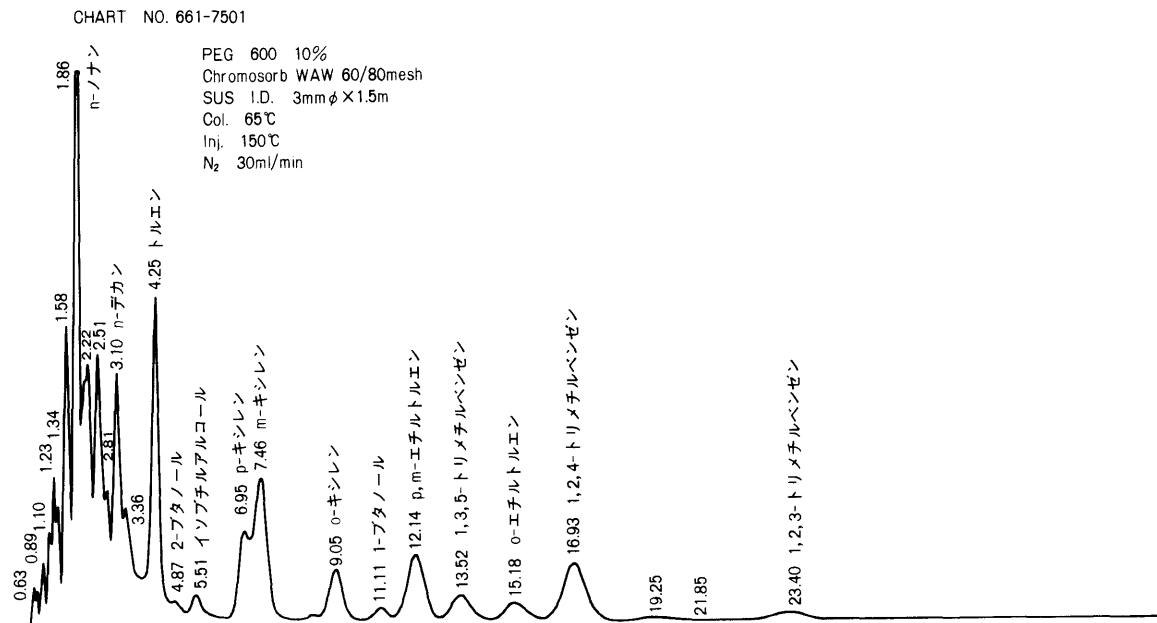


図5 シンナー分析(5)

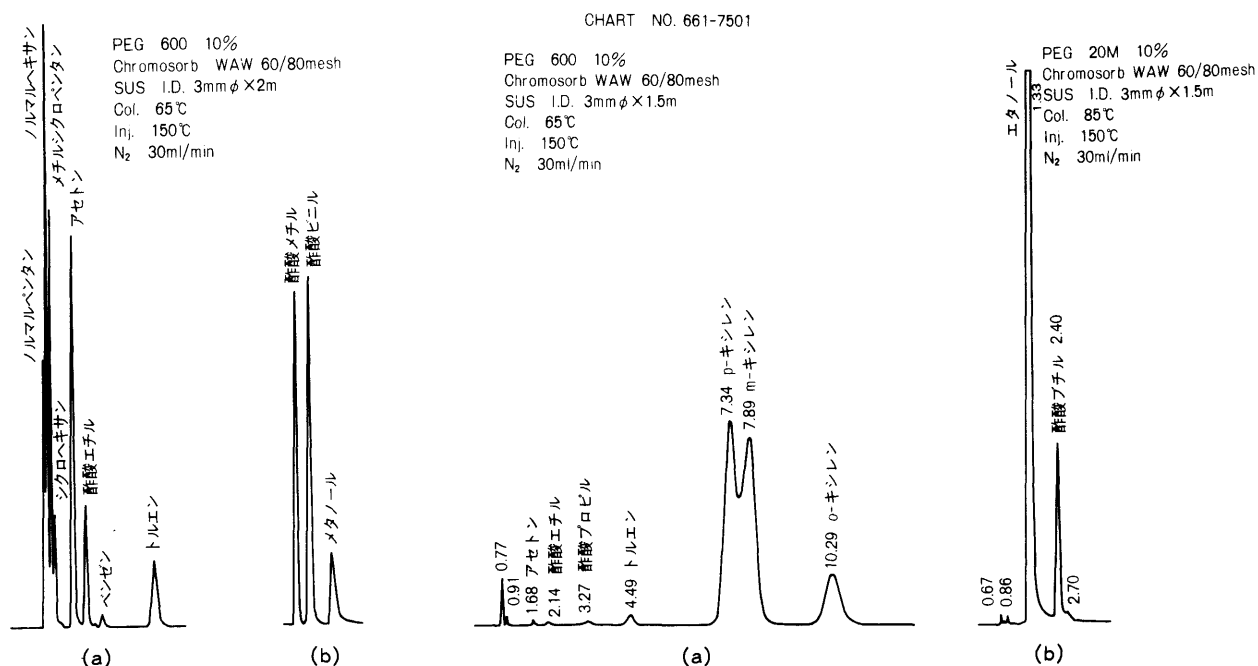


図6 接着剤の分析

図7 マーカー液(a), マーカーペン(b)の分析

はPEG600, TCPなど, 活性炭による固体捕集方法ではFFAP, シリカゲルによる固体捕集方法ではレオプレックス400などが使用されている^{3),4)}。

図8は沸点が130℃くらいまでの33物質をPEG20Mを用いてカラム温度65℃で分析したものであり, ピークがかなり重なり分離できない状態である。また図9は, 沸点が130℃以上の7物質をカラム温度110℃で分析したものである。

図10は塗装作業をしている作業環境の試料空気を分析し

たもので, かなり高沸点の溶剤が含まれている。

図11はシンナーを使って汚れのふき取りを行っている作業場の試料空気を活性炭によって固体捕集し, 二硫化炭素で脱着した試料を充てん剤FFAPで分析し, データ処理装置によってデータが打ち出されたものである。

4. おわりに

作業環境測定における有機溶剤の分析は, パックドカラムの使用が大部分であり, 特にPEG20Mを用いた充てん剤

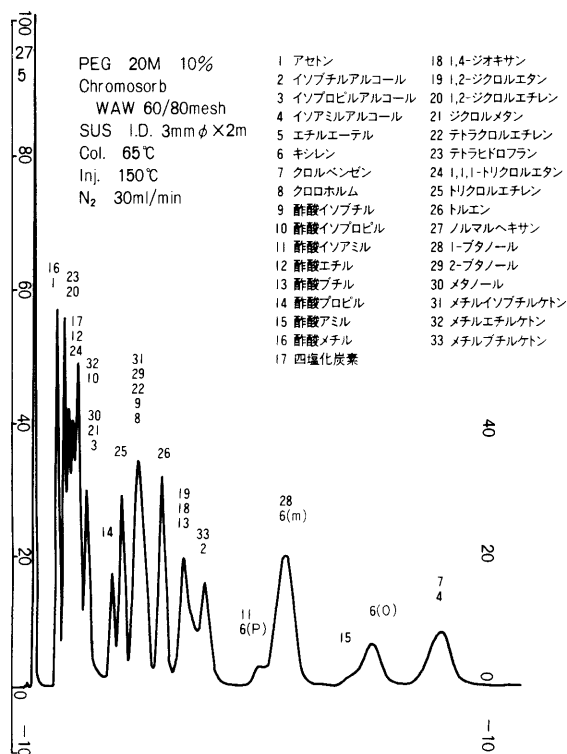
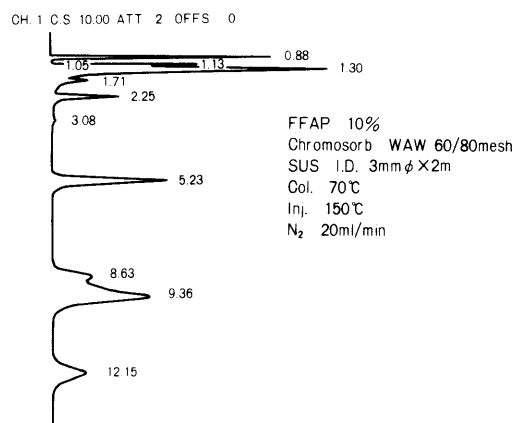


図8 有機溶剤の分析 (1)



CH 1 C S 10.00 ATT 2 OFFS 0

FFAP 10%
Chromosorb WAW 60/80mesh
SUS I.D. 3mm φ X 2m
Col. 70°C
Inj. 150°C
N₂ 20ml/min

D-2000
METHOD: TAG: 2 CH: 1
FILE: 1 CALC-METHOD: EXT-STD TABLE: 1 CONC: HEIGHT

NO.	RT	AREA	HEIGHT	CONC	BC	NAME
1	0.88	5244	1891	30.445	BB	n-He Xa
5	1.71	3300	301	17.698	VV	Acetone
6	2.25	4398	563	33.385	VB	Et-Ace
8	5.23	14600	980	46.941	BB	Toluene
9	8.63	7879	343	20.031	BV	p-Xy
10	9.36	27781	826	68.392	VB	m-Xy
11	12.15	8134	268	39.127	BB	o-Xy
TOTAL		71336	5172	256.023		

PEAK REJ: 0
SF: 10000.000
SAMP-AMT: 1.000

図11 作業環境測定

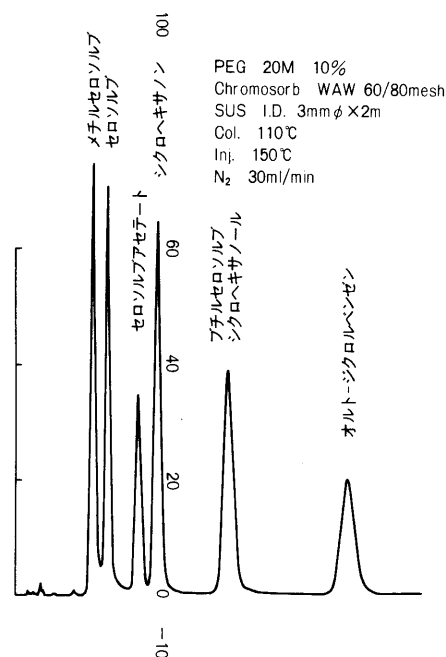


図9 有機溶剤の分析 (2)

が主流を占めているのが現状であるが、平成2年4月から測定対象物質が現在の17物質に30物質が追加されるので、キャピラリーカラムの使用が多くなると思われる。

試料空気を活性炭に捕集し、溶媒脱着した試料はオートサンプラを使用したガスクロマトグラフによる自動分析装置を用いて分析することができ、省力化や効率化が図れる

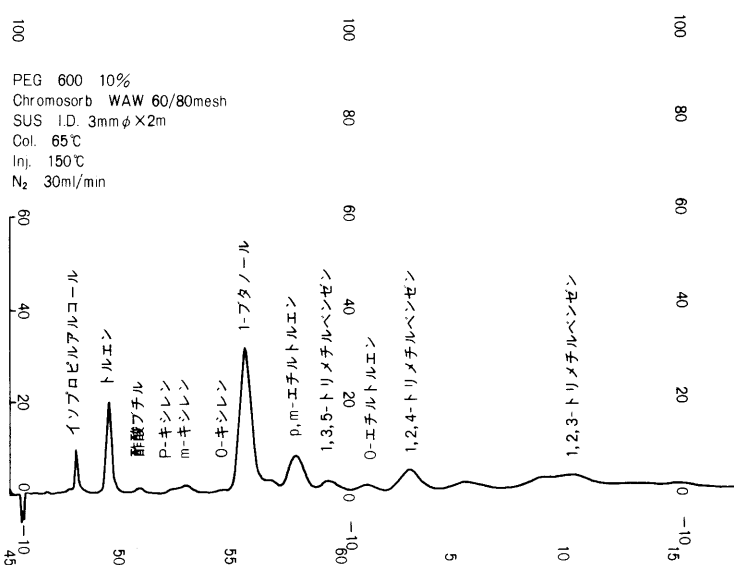


図10 塗装作業場の作業環境測定

ので今後は増加すると思われる。

参考文献

- 1) 労働省安全衛生部環境改善室 (編)：労働衛生管理とデザイン・サンプリングの実務, (株)日本作業環境測定協会 (1989)
- 2) 桜井, 高山, 小池：作業環境特集号 (6) (1987)
- 3) 労働省安全衛生部労働衛生課 (編)：作業環境測定ガイドブック3, (株)日本作業環境測定協会 (1984)
- 4) 労働省労働衛生課 (編)：作業環境測定マニュアル, (株)日本作業環境測定協会 (1986)

Topics

第4回 国際 走査形トンネル顕微鏡・ 電子分光 (STM/ STS) 学会議 開催さる

表記の学会が茨城県大洗町で7月9日～14日の日程で開催された。会場は同町文化センターで、参加者は約500人、そのうち半数は外国人であった。論文数は210件あまり、招待講演を含む56件が口頭発表で他はポスター・セッションでの発表である。

論文のうち、およそ $\frac{1}{2}$ は半導体表面に関して再配列構造や吸着構造などを扱ったもので、原子オーダーのSTM像による議論は、数年前までは想像もできなかったものである。しかし、半導体試料としてはSiがほとんど大半を占め他は数件しかなかった。

生体、高分子材料関連の論文数は、およそ $\frac{1}{4}$ を占めその応用範囲の拡大を

示しているが、論文内容に関しては種々のレベルが混在している。また必ずしも新しい知見が得られているとは限らず、TEMですでに観察されているものが多かった。液晶の観察に関してはかなり進展があり、多くの論文がその表面構造を示すのに成功していた。

その他の $\frac{1}{4}$ の論文は、装置および測定手法に関するものであるが、STMとしては商品化に伴うものや自家製の工夫を凝らしたものが多い。STMの次世代を担うと思われる原子間力顕微鏡 (AFM) については、データは増加しているが測定試料がまだ限られており、実験装置の段階と考えられる。

この学会では、客観的に見て他の分野よりも日本の寄与がまだ少なく、今後さらに基礎、装置および応用の各分野での研究増大が期待される。

13日には大洗パークホテルでバンケットが開催され、ノーベル賞受賞のBinnigおよびRohrer両博士も法被(はっぴ)を着て太鼓打ちに興じられていた。

次回(第5回)は、来年7月23～27日に米国ボルチモアで開かれる。

(細木茂行 記)

第29回 日本臨床化学会 年会 開催さる

去る9月16・17日の両日にわたって日本臨床化学会の年会(学術集会長:辻 章夫教授)が、昭和大学で開催された。

一般演題102題、シンポジウム2題、機器・試薬レクチャー6題と、充実した内容に多数の人々が参加した。一般演題のなかでは、生体成分の分析が約 $\frac{1}{3}$ を占め、その内の約半数が高速液体クロマトグラフィー(HPLC)法の応用であり、HPLC法に対する関心の強さを示した。

また微量成分(ホルモン、腫瘍マーカー、血中薬物など)の分析に、蛍光化学発光を応用したAttomole(1×10^{-18} mol)オーダーの報告がなされ、大きな注目を集めた。

一方、機器・試薬レクチャーは、いずれも免疫血清検査機器システムであり、年々高感度化の方向へ進みつつある。なお、来年は長崎大学の白井敏明教授が、学会長で開催される。

(高畑藤也 記)

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03)504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472)47-4151
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

札幌支店 電話 札幌(011)221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048)653-2341
横浜支店 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

仙台支店 電話 仙台(022)264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0081
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

<編集後記>

人間の健康に関与する物質の研究に伴って測定対象物は多様化、微量化し、これが測定器の進歩を促すことになり、また、それによって研究の可能性がさらに拡大していきます。本号ではこの分野で最近、注目されているテーマを集めて「健康と分析化学」を企画しました。展望として野見山先生から金属元素の体内での役割、複数情報の必要性などについて説いていただきました。報文では、桑先生からルーチン分析における精度管理と測定値の信頼性に関するご研究、平塚氏からは最近、特に話題となっているフロン分析に関するご研究をご投稿いただきました。さらに高山氏からは作業環境における有機溶剤分析の実際についてご紹介いただきました。

■本ニュースに関するお問い合わせは、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。

○日立計測エンジニアリング株式会社

テクノロジーセンター

〒312 茨城県勝田市市毛882番地

電話 勝田(0292)73-2111(代)

○日製産業株式会社 科学・企画開発部

〒105 東京都港区西新橋1-24-14

電話 東京(03)504-7195(ダイヤルイン)

FAX (03)504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
NOV./DEC. 1989 VOL.32 NO.6

発行 平成元年11月1日(年6回発行)
発行人 塚田勝男
編集人 永谷 隆
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