

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JAN./FEB. 1991
VOL.34 NO.1

U.D.C. 502 : 543

● 目 次 ●

環境分析特集

巻 頭 言

環境科学と分析化学 … 水池 敦 1

報 文

酸性雨と酸性霧の分析……………
……………村野健太郎 3

環境科学における農薬の動態分析
……………上野 民夫 7

環境分析のための予備濃縮分離…
……………寺田喜久雄 12

同位体希釈/誘導結合プラズマ質量
分析法による生物標準試料の分
析 ……………岡本 研作 16

解 説

IMA-3000形日立イオンマイクロア
ナライザ……………
廣瀬 博 岩本 寛 有馬 義雄
飛田 一政 問田 博 田村 一二三 20

M-1000形日立LC/MS分析計 ……
加藤 義昭 中島 文彦 三村 忠男
富岡 勝 秋葉 学 松村 和美
加山 文規 高橋 利明 沼尻 陽子 24

製品紹介

R-3000形日立超電導FT-NMR装置…11
S-6180形日立半導体測長用走査
電子顕微鏡 ……………23

トピックス

軽油識別剤分析システム …………… 2
U-6000形日立顕微分光光度計の
鑑識への応用 ……………15
日本分析化学会第39年会開催さる -19
第51回応用物理学会学術講演会開
催さる …………… 2

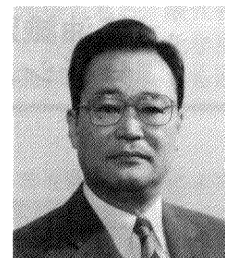
環境分析特集

巻 頭 言

環境科学と分析化学

Environmental Science and Analytical Chemistry

水池 敦*



環境汚染、環境破壊などが盛んに叫ばれるようになってからすでに久しい。この間、環境問題は一工場の排出物による比較的局地的な汚染から、酸性雨による生態系の破壊、フロンによる成層圏オゾン層の破壊、二酸化炭素などいわゆる温室効果ガスの増加による地球温暖化の可能性などに見られるように、地球規模にまで広がってきている。人口の増加、都市化、日常生活レベルの向上、産業の発達などに伴って、環境問題は人類の将来にかかわる問題として、エネルギー問題などとともに今後ますますその重要性を増すことは疑いのないところである。

環境問題を取り扱う環境科学は、学際的なものであって、自然科学の基礎および応用の各分野のみならず社会科学もかかわっているが、そのなかで分析化学の果たす役割はきわめて大きい。たとえば汚染物質を正確に定量し、これを総合的に検討して汚染の実態を把握して、はじめて正しい対策を立てることができる。間違った情報をもとにしての議論は全く無意味である。環境分析で取り扱う試料は、大気、海水、陸水、雨水、土壌、植物、動物など多岐にわたっている。また定量成分も、一般にきわめて低濃度の多種類の無機化合物、有機化合物、放射性物質などであって、しかもそれらの存在状態に関する情報も要求されており、これらについて正確な定量値をうるということは決して容易ではない。

環境分析に用いる分析機器の最近の進歩はまことに目覚ましいものがあり、これらを用いてきわめて低濃度の成分でも、従来に比べはるかに簡単容易、かつ迅速に定量できるようになった。少し熟練すれば、同一試料を同じ方法で繰り返し分析するとき、きわめてばらつきの少ないデータが得られる。このため、精度と正確さが異なるものであることは分析者の常識であるにもかかわらず、このデータが真の値であると錯覚を起しやすいく。

環境分析においては、まず大気、水などに含まれる成分の濃度が、時間的、空間

* 東京理科大学 工学部 教授, 名古屋大学 名誉教授 工博

的に変動するため、対象全体を代表する試料を採取することがきわめて難しい。また試料採取、前処理(試料分解、目的成分の濃縮、妨害成分の除去)、定量の各段階において、目的成分の損失やコンタミネーションが起こりやすい。試料中に思いがけない妨害微量物質が存在し、定量値に偏りを与えることもある。このため真の値からの偏りが、データのばらつきよりはるかに大きくなることも珍しくない。したがって、常にこのような点に十分考慮をはらって分析を行わなければならない。特に同一試料をなるべく原理の異なった多くの方法で分析し、それぞれについて起こりうる誤差を考慮しつつ、比較検討をすることが大切である。

今後、より正確な定量値を得るために、高感度、高精度、高選択性の分析機器の開発とともに、試料採取法、前処理法、高純度試薬、標準試料などについても、一層の研究が期待される。また、文部省の環境科学特別研究や環境庁の調査などですでに行われているが、多数の分析機関の参加による協同分析も重要であろう。

筆者略歴

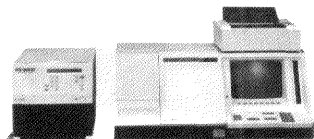
昭和22年
昭和22—25年
昭和26—36年
昭和36年
昭和36—40年
昭和40年—平成元年
昭和49年
平成元年—現在

平成2年

東京帝国大学第一工学部応用化学科卒業
日本電気株式会社
東京大学工学部講師
工学博士(東京大学)
東京大学工学部助教授
名古屋大学工学部教授
日本分析化学会学会賞受賞
名古屋大学名誉教授、東京理科大学工学部教授
日本鉄鋼協会浅田賞受賞

Topics

軽油識別剤 分析システム



AS-3000形日立インテリジェントオートサンブラと組み合わせたF-4010形日立分光蛍光光度計

このたび、軽油識別剤分析システムを発売しました。

軽油に灯油、A重油を混入させた場合に認識できるように、これらの軽油周辺油種に識別剤(クマリン1 ppm)を添加することが法制化されました。

クマリンの定量は蛍光法によって行われます。用手法では前処理が煩雑で、人手と時間がかかりましたが、このシステムを用いることによって、クマリン分析の全工程を自動化できます。

1. 構成

- (1) F-4010形日立分光蛍光光度計
- (2) AS-3000形オートサンブラ

AS-3000形をF-4010形の簡易言語プログラムによって制御します。

2. 特長

- (1) 分析者の実操作時間は5分以内
- (2) 試薬代は、用手法の約1/10
- (3) 前処理用器具は不要

3. 自動化の内容

- (1) 標準試料の調製、(2)試料と試薬3種の混合、(3)抽出のための攪拌、(4)分離、(5)希釈、(6)紫外線(励起光)による試料異性化、(7)蛍光強度測定、(8)検量線作成、(9)定量結果の印字、(10)蛍光スペクトル、ピーク波長の印字

4. 精度

- (1) 検量線相関係数: 0.9990以上
- (2) 再現性: CV=4.0%以内(n=10)
(1 ppmクマリン20%混入標準試料)
- (3) 処理速度: 20分/検体

(網 雅子 記)

第51回応用物理学会 学術講演会 開催さる

1990年(平成2年)秋季第51回応用物理学会学術講演会が、岩手大学および岩手医科大学教養部で10月26日から29日の4日間にわたって開催された。ポスターセッションも含めて2,000件以上の研究成果が発表され、事務局の調べでは延人数として約7,000人の参加者があったとのことであり、いつもながらの大盛況であった。

本誌に関連したビーム応用、薄膜・表面、分析・評価のセッションを主に聴講したが、現在、脚光を浴びている研究分野を拾ってみると次のとおりである。

- (1) STM(Scanning Tunneling Microscopy)の新しい応用分野としてフォトンSTM、STMからの発光現象、STMによる微細加工などが発表された。
- (2) 半導体材料およびデバイスの評価法としてTEMによる断面観察およびSIMSによる不純物のデプスプロファイルの測定が、実用的な観点から常用手段となってきた。
- (3) FIB(Focussed Ion Beam)技術が電子顕微鏡の断面観察およびICの微細加工手段として定着してきた。
- (4) 極微量不純物の定量分析を指向した多光子イオン化によるSNMS(Sputtered Neutral Mass Spectrometry)法の開発が意欲的に進められている。

展示関係は、'90秋季理化学・計測機器展と称して47社が参加し、主として物理実験のための計測機器、材料分析・評価および技術情報パネルの展示が行われた。

今回は、1991年(平成3年)春季第38回応用物理学関係連合講演会として、3月28日から31日の会期で東海大学・湘南校舎で開催される予定である。

(田村一二三 記)

報 文

酸性雨と酸性霧の分析

Analysis of Acid Rain and Acid Fog

村野 健太郎*

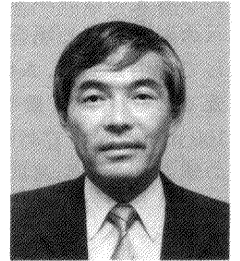
(平成2年9月21日受理)

1. はじめに

酸性雨は、直接雨水に酸性物質が取り込まれたり、水滴中で酸性物質が生成して生ずるものであり、北欧や北米では越境汚染として国際問題になっている¹⁾。日本国内でも、ほぼ全国でpH4台の雨が降っていることから、近い将来、蓄積効果による生態系への影響が考えられる。酸性雨問題は、気象学、大気科学、土壌学、湖沼水質学、植物学、微生物学、発生源等の行政の問題など、すべてに結び付いており、複雑で未解明の部分も多い。

図1は、酸性雨問題に関連する大気汚染物質の発生、移流過程での反応(気相、液相)、沈着と影響を模式的に示したものである。汚染物質として、人為排出源である輸送機関や工場からの NO_x 、 SO_2 、自然起源である火山からの SO_2 、畑地からの NH_3 がある。排出された汚染ガスは大気中を輸送され、その途中で光化学スモッグとして有名な太陽光による光化学反応を受けて、 NO_x から O_3 が、炭化水素(HC)から酸化性物質であるOHラジカルや H_2O_2 が生成される。 SO_2 はOHラジカルにより硫酸(H_2SO_4)に酸化され、更に NH_3 により中和されて浮遊粒子状物質(エアロゾル)として大気中に浮遊する。 NO_x はOHラジカルと反応すると硝酸ガス

(HNO_3)となり、更に NH_4NO_3 となって輸送される。これらの酸性物質であるガスやエアロゾルは遠くへ輸送されて、雨に取り込まれると酸性雨となる。途中、 SO_2 と H_2O_2 が雲粒の中に溶け込んで H_2SO_4 が生成しても雨は酸性化する。このようにガス、エアロゾル、雨として降ってくるものを総称して酸性降下物と呼ぶが、この酸性降下物は植物などの生態系に悪影響を与える。植物や土壤に降り注ぎ、土壤に降ったものは河川、湖沼にしみだしてきて酸の負荷を河川、湖沼に与える。これにより植物が枯れたり、湖の魚が死滅したり、酸性雨を代表とする大気汚染物質による被害が起こる。このほかに酸性霧と呼ばれるローカルな汚染もある。酸性霧は、大気汚染物質が長距離輸送されずに近距離で光化学反応や液相反応により酸性化し、植物に悪影響を与えるものである。



2. 酸性雨の捕集方法

酸性雨の捕集方法は、どのような影響を調べるかによる。

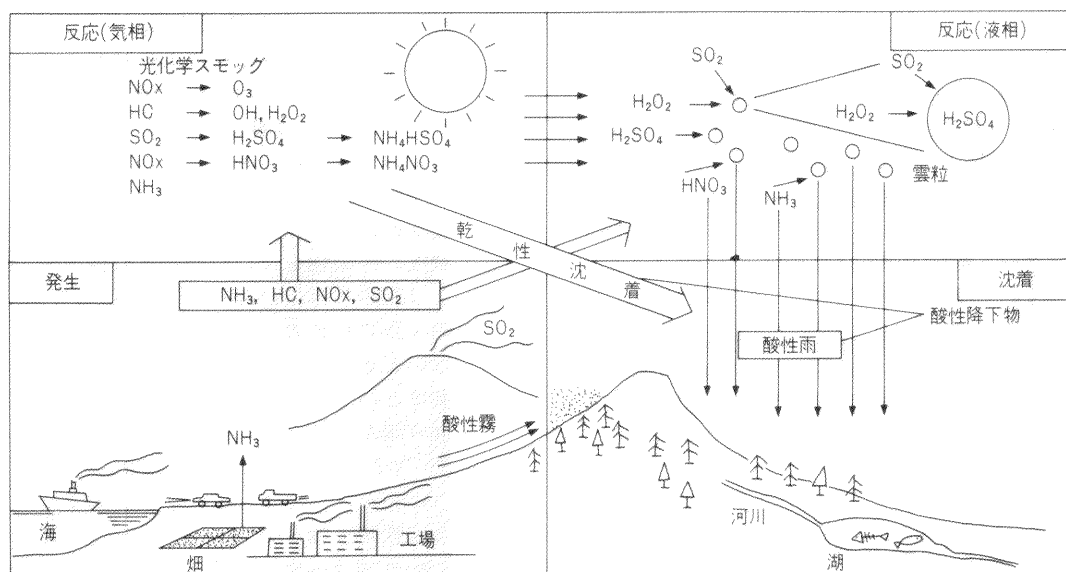


図1 酸性雨に関連する大気汚染物質の発生、反応、沈着

* 国立環境研究所 地球環境研究グループ

酸性雨の影響に関しては二つの考え方がある。汚染物質の濃度を考える場合と降水量を考える場合である。日本においては1973～75年に、関東地方で、霧雨が目にしみる、喉に刺激がある、皮膚に刺激があるという人体影響が出現したので、濃度という考えに力点が置かれた²⁾。pH 3の雨が10 mm降った場合とpH 4の雨が100 mm降った場合は、前者のほうが10倍水素イオン濃度が高いが、水素イオンの総量としては同じである。河川、土壤への影響を考えるには年に1日や2日、目が痛いような雨が降るよりもあとの360日に降る雨のほうがずっと影響が大きい。すなわち降水量という考えのほうがずっと妥当性があり、河川、土壤、植物への影響を見る場合には降水量のほうが圧倒的にデータとして有用である。人体影響を考える場合にはpH 3の雨が重要であるが、降水量で考えればpH 3の雨10 mmとpH 4の雨100 mmは同じである。酸性雨の採取において濃度と降水量の値のどちらを選択するかが決められていないのは、影響のデータがないからである。環境庁のモニタリングでは、1年間の降水量を求めるために戸過型のサンプラが用いられた。関東地方の共同調査の場合は、1 mm降雨ごとの分別採取装置が用いられた。

環境庁の酸性雨モニタリングで使用された酸性雨戸過式採取装置の構造を図2に示した³⁾。直径20 cmのポリエチレン製ロートで雨を捕集し、それを10 lのポリエチレン瓶に保存するが雨の中の粒子状物質を除去したり、雨が降らないときの乾性降下物中の粒子状物質を除去するために、途中にフィルタホルダ(Toyo KG-47)が設けてあって、メンブランフィルタが設置されている。これにより保存された雨水の蒸発やガスの保存雨水への溶け込みを防ぐことができ、また粒子状物質と雨水が長期間共存して不溶性物質が徐々に溶解していくというような、雨水と粒子状物質の変質を防ぐことができる。また、この装置は重量も軽く電源も必要としないので、山岳地帯とか離島に簡便に設置する

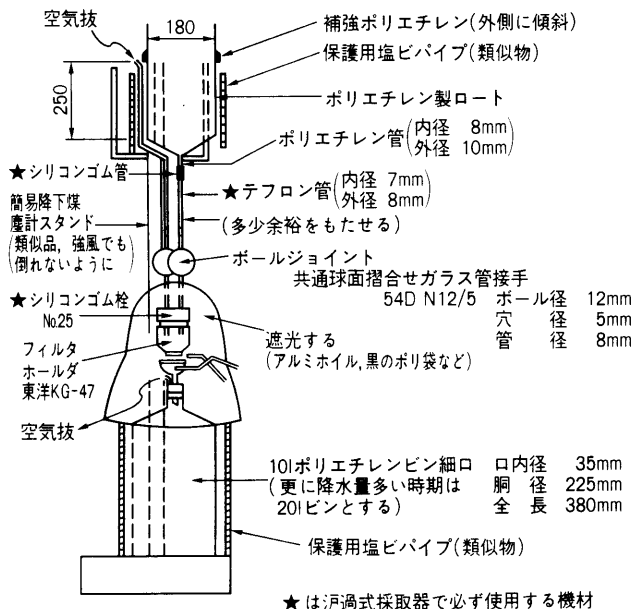


図2 酸性雨戸過式採取器

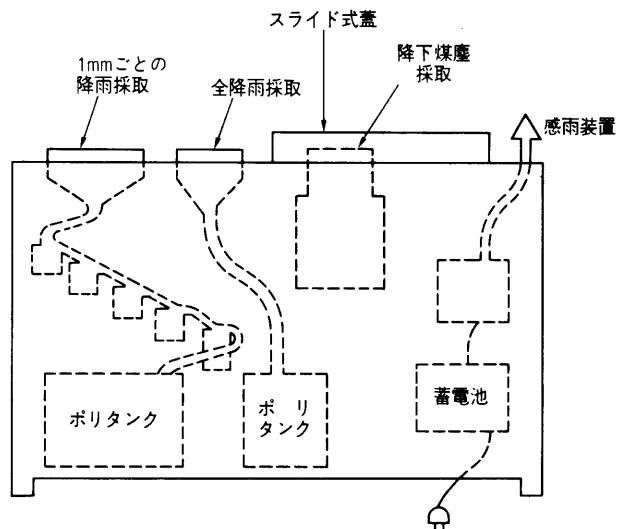


図3 酸性雨自動採取装置

ことができ、保存された雨水の交換も1週間とか2週間単位で行われるため、降下物量を求めるような生態系への影響を目的とするような調査研究には非常に適している。そのため、この採雨装置によって日本全国14地点における降水量が4、5年にわたり求められ、日本における降下物量の測定値が得られた。

雨水自動採取装置の一例を図3に示した³⁾。この装置は酸性雨の生成メカニズムとか、人体影響を起こす高汚染度雨水を観測するために用いられている。重量も重く、100 Vの交流電源を必要とし、また雨水サンプルが頻度高く得られるため、担当者が容易に行ける場所に設置せざるをえない制約がある。この装置は感雨装置を設けることにより、液体である雨水のみを採取することが可能である。またロートなどの洗浄機構も備えている。直径35.4 cmのガラス製のロートを備え、初期降雨1 mmから5 mmまでを5本のガラス瓶に保存して、それ以上の降雨をポリエチレンの容器に集めるものである。1 mmの降雨が雨水量として100 mlになる。100 mlという量は、現在必要と考えられる成分を分析するには十分な量である。このため、雨水中の汚染物濃度の経時的な変化がとられ、雨水の汚染メカニズムに対する研究が進められる。また、人体に急性影響を起こす非常に高濃度の汚染物を含む霧雨などの検出もこの雨水採取装置により初めて可能となる。そのほかに雨を一括採取する全降雨採取のためのロートとポリ容器も付いており、雨が降らないときには乾性降下物としてガス、エアロゾルを集める装置として、降下煤塵採取装置が付いている。感雨装置により雨が降るときには降下煤塵採取装置のほうに蓋がされ、雨がやむと1 mmごとの降雨採取装置と全降雨採取装置のほうに蓋がされることになる。このようにして、乾性降下物と湿性降下物を分けて捕集することになっている。

酸性雨自動測定器というのが製作された⁴⁾。この装置は、遠隔地に置いて酸性雨を自動的に捕集すると同時にその雨水のpH、電気伝導度を自動的に0.5 mmずつの降雨ごとに測定するものである。しかしながら、pHや電気伝導度の正確な値を出すためには、内蔵されたpH計や電気伝導度計の保

守管理がうまくなされることが必要である。そのほかに自動的に NO_3^- や SO_4^{2-} 濃度を計る装置も試作されている。 NO_3^- の濃度測定には紫外吸光光度法を用い、 SO_4^{2-} の測定には塩化バリウム比濁法を用いているため、精度的には問題点もあるが新しい試みと言えよう。更に、高度な酸性雨自動測定器はイオンクロマトグラフィー(IC)を組み込むことが考えられる。陰イオンだけの分析で十分であるからICを装着し、降雨があると同時にICが動きだして、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が自動的に精度高く求められれば、いろいろな場所での使用が可能になるであろう。

3. 酸性霧の捕集方法

霧の捕集は、原理的に共存するエアロゾルを除くことができないために問題があるが、大きく分けて二種類がある。一つは縦に多数張った細線やメッシュの後方にファンを付けて空気を吸引し、霧粒を細線に衝突させて集める方法(図4)⁵⁾や、この方法を変形したものとして、霧が流れてきて細線に自然に衝突して捕集される方法である。もう一つの方法は最近開発されたrotating arm collectorを用いる方法であり、これはarmの先端に近い所にスリット状の入口を付け、先端に捕集容器を置き、armを回転させて霧を捕集し遠心力で霧水を容器に導く方法である⁶⁾。国内では前者が主に使用されている。また霧が濃く、風が少し吹いている場合には、清浄なシートを風上方向へ向ければ簡単に捕集できる。

4. 酸性雨・酸性霧の分析方法

表1には環境庁で行われた酸性雨モニタリングで検討された分析方法の特性を示した。酸性雨を捕集し、汙過した後の分析項目、分析方法、検水量、検出限界を示したものである⁷⁾。pHや導電率はガラス電極や導電率計を使用する。これらの項目においては、指示が安定するまでの時間が試料溶液の性状により異なるので、それぞれ、5分間攪拌後の数値、よく攪拌後静置し5分後の数値を読みとっている⁸⁾。陰イオンの分析にはICが検水量、検出限界の点から優れている。特に、 SO_4^{2-} 分析においては湿式法は検出限界濃度が高く、低濃度では信頼性が低い。ICは水溶液中のイオンの分析装置であるため、汙紙の使用に関する問題や抽出

表1 酸性雨の測定項目別分析方法

項目	分析方法	検水量	検出限界
pH	ガラス電極法	5~10ml	0.1
EC	導電率計による方法	—	0.1 (25°C $\mu\text{S/cm}$)
SO_4^{2-}	イオンクロマト法	100 μl	0.05 ($\mu\text{g/ml}$)
	グリセリン-アルコール法	10ml	1.0 ($\mu\text{g/ml}$)
	トリン法	4ml	0.15 ($\mu\text{g/ml}$)
	塩化バリウム-ゼラチン法	4ml	1.0 ($\mu\text{g/ml}$)
NO_3^-	イオンクロマト法	100 μl	0.05 ($\mu\text{g/ml}$)
	サリチル酸ナトリウム法	2~10ml	0.1 ($\mu\text{g/ml}$)
Cl^-	イオンクロマト法	100 μl	0.01 ($\mu\text{g/ml}$)
	チオシアン酸第二水銀法	5ml	0.05 ($\mu\text{g/ml}$)
NH_4^+	インドフェノール法	5ml	0.01 ($\mu\text{g/ml}$)
	イオンクロマト法	100 μl	0.02 ($\mu\text{g/ml}$)
Ca^{2+}	原子吸光法	5ml	0.01 ($\mu\text{g/ml}$)
Mg^{2+}	原子吸光法	1~2ml	0.005 ($\mu\text{g/ml}$)
K^+	原子吸光法または炎光光度法	1~2ml	0.01 ($\mu\text{g/ml}$)
Na^+	原子吸光法または炎光光度法	1~2ml	0.01 ($\mu\text{g/ml}$)
Fe^{3+}	原子吸光法	1~2ml	0.005 ($\mu\text{g/ml}$)
Mn^{2+}	原子吸光法	1~2ml	0.1~4 (mg/ml)
Al^{3+}	キノリノール吸光光度法	50ml	0.005 (mg)
	原子吸光法	1~2ml	0.5~10 ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)

などを必要としない雨水の分析に最も適している。国内の地方公害研究機関では、雨水の陰イオン分析データは、ほとんど全部ICで出している。陽イオンの分析には NH_4^+ をインドフェノール法、 Na^+ 、 K^+ を原子吸光法、炎光光度法、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を原子吸光法で行うことが推奨されている。これら4種類のアルカリ、アルカリ土類元素の測定には偏光ゼーマン原子吸光分光光度計が使用されている。そのほかに、サンプルによっては土壤影響を見るために重要なので Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} を分析しなければならないが、濃度も低く必要性は低い。しかしながら、特異な例であるが、火山灰の混入する場合には Al^{3+} を分析すると後述するイオンバランスが改善されることがある⁸⁾。汉過した残留物は前処理をして金属成分を原子吸光や炎光光度法で測る。検水量はpH、ECに約10 ml必要である。しかし最近では試験管サイズの細いセンサが製作されているので、もっと少ない量でも分析可能である。他の項目の検水量まで合計すると50 ml必要であるため、1 mm降ったときに試料が100 mlあると再分析が可能となる。

採取した雨水は長期の室内放置では変質が起るため、長期保存は主に冷暗所で行われている。 NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度あるいはpHが変化する傾向は見られるが、その変動は分析誤差内に収まるものが多く、冷暗所での保存で雨水の安定は保たれると考えられる。

5. 分析値の評価

各イオン種濃度の測定をしたときには、その分析値の評価をする必要がある。各イオン種成分の 25°C の当量電導度というのが数値で与えられているので、計算した電気伝導度と測定した電気伝導度の比は約1になるはずである。甚だしくずれている場合には、サンプリング段階での異常値をもたらす理由として鳥の糞が混入したとか、ゴミが舞い

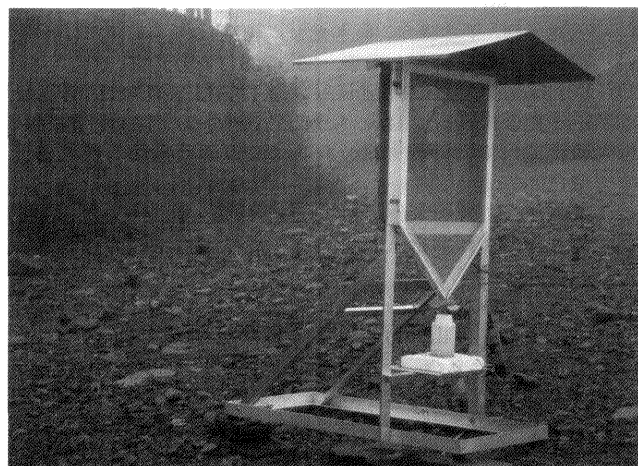


図4 霧水捕集用サンプル

込んだとかが考えられる。特筆すべき理由がなく、電気伝導度の測定値と計算値が大きくずれている場合には、分析法やスタンダードの作成をチェックする必要がある。また、陰イオンと陽イオンのイオンバランスもチェックに役立つ。陰イオンとして Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の当量の合計と、陽イオンとして、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の当量の合計の比をとると、やはり約1に収束するので1から大きくずれるときにはなんらかの理由がある。

6. 酸性雨の実態

環境庁では昭和58年度から5ヶ年計画で第一次酸性雨対策調査として酸性雨成分分析調査を行ってきた。戸過式のサンブラを用いて1週間ごとに乾性、湿性降下物の総量を回収し、汚染物の濃度測定を行ってきた。図5に示したように、各地点のpHの年平均値は4.6～5.1の範囲にあり、pH4.6を示したのは武蔵野市をはじめとする9地点であった。地域的には北海道と東北の各地点に比べ、西日本で低い傾向にあった⁹⁾。イオン成分濃度については、非海洋由来の SO_4^{2-} 濃度は主に日本海側で高く、 NO_3^- 濃度は首都圏で高い値が得られていた。イオン成分降下量について見ると、非海洋性の SO_4^{2-} 降下量は主に日本海側や屋久島で多く、 NO_3^- 降下量は首都圏で多い傾向が見られた。非海洋性の SO_4^{2-} や NO_3^- 降下量が日本海側や屋久島で大きい値を示し

たことは、大陸からの影響を含めて今後更に調査が必要であることを示している。

7. 酸性霧

(1) 酸性霧調査の重要性

酸性霧調査の重要性は次の点である。①霧は地表面付近で浮いているため大気汚染物質を多量に取り込み、酸性化する。②また植物に対する作用を考えると、雨の場合には最初に一、二滴汚染された雨が降っても、その後に清浄な雨が降って洗い流される場合が多い。ところが霧の場合には木の葉に付いても洗い流されることがなくとどまり、植物の葉や幹へ対する作用時間が長くなる。③しかも1個の粒子が雨に比べると小さくpH値が低い。実際の測定結果でも酸性雨に比べて、10倍程度酸性度が高い場合が見られる。

(2) 観測地点

関東地方においては、夏には南から相模湾海風が吹くために京浜京葉工業地帯或は都心部の膨大な数の車から排出された大気汚染物質(NO_x 、 SO_x)は、午後には光化学反応を起こしながら北へ輸送される。北上するときには鹿島灘海風が東から吹いてくるために汚染された空気は北西方向へ曲がり、夕方や夜間には関東地方北西部の山間部へ達する。山の斜面を上昇する空気は霧を生成しやすい。このため、我々は赤城山で発生する霧の調査を行っている。約1,400 mの地点が我々の観測地点である。

(3) 霧水の測定結果

分析結果の1例によると、1986年には霧は9月30日の18:30から発生し始め10月1日の10時ぐらいまでずっと発生していたが、そのときの霧のpHは最初が4.00で、それ以降3.20～4.22の範囲であった¹⁰⁾。18時から翌10時まで15～16時間の間、この程度の霧が続くわけであるが、雨の場合はこのように長時間にわたってこの程度のpHのものが続くケースはない。酸性雨のpHは平均4.7～4.8であるが、霧の場合は夏から秋にかけて、雨に比較すると10倍程度濃度の高いものが観測されている。植生への影響が心配される。

参考文献

- 1) 平石尹彦：現代化学，170，30(1985)。
- 2) 大喜多敏一：公害と対策，13，732(1977)。
- 3) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査中間報告書，3(1987)。
- 4) 玉置元則，平木隆年，松本光弘：環境技術，18，625(1989)。
- 5) 村野健太郎：公害と対策，25，725(1989)。
- 6) D.J.Jacob，J.M.Waldman，M.Haghi，M.R.Hoffmann and R.C.Flagan：Rev. Sci. Instrum.，56，1291(1985)。
- 7) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告書，17(1990)。
- 8) 宝来俊一，竹山栄作：私信
- 9) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告書，41(1990)。
- 10) 村野健太郎，関口恭一，松本光弘，ソニア サラザール，泉 克幸，福山 力：国立公害研究所研究報告，112，63(1988)。

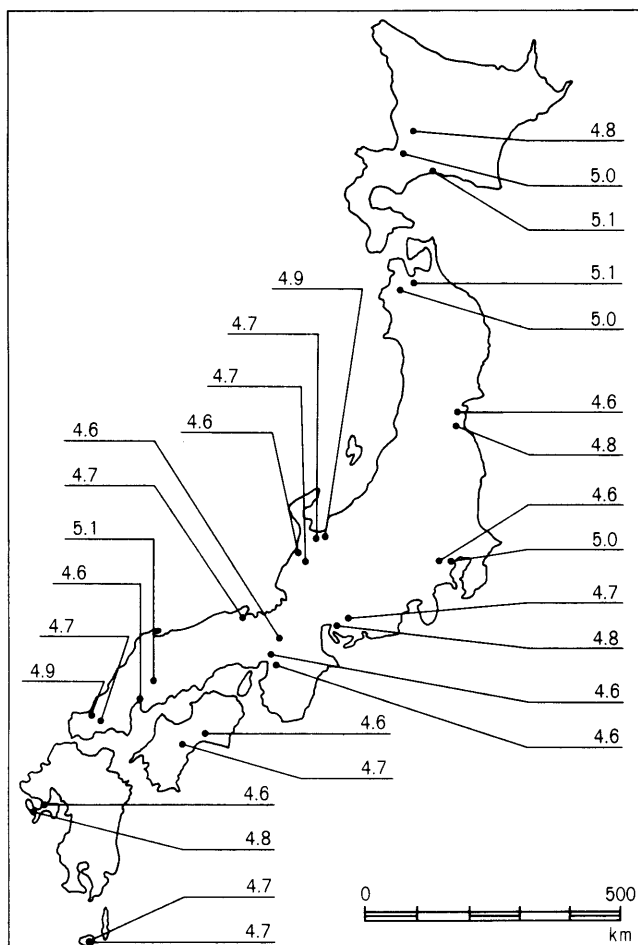


図5 降下物のpH平均値の全国分布

環境科学における農薬の動態分析

Pesticide Fate Analyses in Environmental Science

上野 民夫*

(平成2年9月30日受理)

1. はじめに

現在、無農薬の米・野菜・果物に人々の関心が集まっている。また、環境問題から農薬に対する批判も厳しい。一方、爆発的に増加する地球上の人口に対し農産物を安定に供給するのに農薬が果たしている役割が大きいことは、多くの人が認めるところである。私の思うところでは、もし農薬なしで農作物の病虫害や雑草を駆逐できて、農作物の安定した生産が確保できるのなら、農薬は不必要である。けれども、農作物の生産は気象条件に左右されることが多く、もし地球レベルでの凶作が続けば飢饉が人類の存続を脅かすことは、過去の歴史が教えるところである。

かつて毒性の高い農薬が使用され、人類に対する毒性と生態系の破壊が指摘されて以来、安全性の高い農薬を求めて開発が続けられてきた。この問題に関しては、現在までかなりの進展が認められるが、理想にはまだまだ遠いのが実情である。また現在では農作物の安定供給のために、品種改良・生態的防除・耕作方法の改良などと化学的防除を組み合わせた総合防除体系がしだいに確立されつつあり、農薬は化学防除法としてその一端を担うものとなってきた。けれども生態系を汚染することなく、人類をはじめとして対象となる害虫・植物病原菌・雑草以外の生物に毒性を示さない安全な農薬を開発することは、現在の社会に課せられた大きな課題である。また、環境を今日使用されている農薬から守るために、適切なモニタリングシステムを開発することも急務である。

ここでは、環境における農薬問題を根底から考えるとともに、農薬の開発・使用状況にも言及し、最近問題となっているゴルフ場と農薬の問題や、GC/MSとLC/MSを利用した環境モニタリングシステムの開発の可能性についても述べる。あわせて、読者諸賢に現在使用されている農薬について、適切な理解と問題意識をもっていただくことへの一助となれば幸甚である。

2. 環境問題と農薬

(1) エネルギーの浪費と環境破壊

産業革命に始まる近代文明は、消費エネルギーの増加とともに発達してきたといっても過言ではない。産業の発達とともに個人のエネルギー消費も比例的に増加し、現在ではアメリカでは1人当たり年間9,570万キロカロリー、日本では3,600万キロカロリーである。これらの数値は、日常生活の個人消費と社会機構の中で物質生産・交通機関・情報通信などすべてに使われるエネルギーを含んでいる。

このエネルギーの大半は化石燃料に依存しており、しかも先進国では、電気エネルギーに対する需要はますます高

まりつつある。火力発電をはじめとして、化石燃料の燃焼による動力エネルギーの獲得は、二酸化炭素の増加や地球の温暖化・酸性雨・砂漠化の要因となる。一方、資材の浪費による熱帯雨林の減少や産業廃棄物に由来する化学物質による汚染・ハイテク産業のもたらすオゾン層の破壊は、産業の発展に基づく現代文明がもたらした当然の帰結である。また、原子力発電による放射性物質による汚染の危険性も、エネルギー公害の一面としてとらえることができる。このような状況を考えれば、今後省エネルギーは世界の環境保全の上で極めて重要な課題となる。

けれどもエネルギーの収支から考えると、農業は太陽エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積するので、現在存在する産業形態としてはエネルギー蓄積型の産業として例外的な存在であり、非常に重要な意味をもっている。ところが、今日の文明社会の起源を訪ねれば、農耕の開始が文明の発祥となる。これは歴史が示す一つのパラドックスである。

(2) 農業と農薬

もともと自然環境の破壊は農業の開始とともに始まった。アメリカの生態学者ワットによると、生物にとって資源として重要なのは、エネルギー・物質・空間・時間と多様性である(E. F. Watt「環境科学の原理」)。本来の自然環境では、生物は一定の空間に多種の生物が多様な生活を営み、食物連鎖を構成して生息している。ところが、農業は一定の空間に特定の作物を栽培して、多様性を画一性に置き換えることにより収穫の向上を図るものである。その結果自然環境からの反作用として、つねに多様性を復元しようとする力が働いている。農耕地の画一性を維持しようとするれば、農薬をはじめとした防除体系がどうしても必要になる。したがって、農薬を使わない防除体系が可能なら、農薬は必要ではない。けれども、もし適当な防除を行わないなら、農耕地・ゴルフ場・公園はやがて原野と化すであろう。そのため、現状では農薬はある種の必要悪として存在意義をもっている。

(3) 環境問題における農薬の特殊性

多くの人たちにとって、「農薬＝毒」という意識は強い。たしかに以前の農薬には毒性の高いものも多く、パラチオンなどは殺人・自殺に使用され、農作業中にも誤った使用方法による中毒事故が多発したことは事実である。イタリアのセベソやインドのボパールでの農薬製造工場での事故や、農薬製造の副生成物であるダイオキシンの強い催奇性などが大きな社会問題となっていることは周知のとおりである



* 京都大学農学部・農薬研究施設、助教授 農博

(ダイオキシンそのものは農薬ではない)。また農薬には殺菌剤・殺虫剤のように殺○剤という恐ろしい名称がある。このような状況が社会的に農薬に対する恐怖感をあおっている要因であろう。また現在問題となっている環境破壊要因と同様に、農薬が環境に及ぼす影響が具体的に明らかにされるまでには、20年近い歳月が経過した。現在安全な農薬を求めて世界で開発が急がれているが、開発された農薬が本当に絶対に安全であることを保証できるようになるまでには、まだまだ技術的に克服しなければならない問題がある。農薬はわれわれ自身あるいはわれわれの子孫に対してどんな影響を及ぼすのか、またわれわれを取り巻く環境や生態系に対してどんな影響を及ぼすのか、社会が批判の目をもって監視しているところである。ここには現代文明が提供する新しいテクノロジーが引き起こすであろう環境問題を未然に予測して、それを回避するような新しい体系をどのようにして確立していくかが、もっとも重要な優先課題であることが提示されている。

3. われわれの健康と農薬

次にこれまで述べた農薬が及ぼす環境への影響に続いて、われわれ自身への影響について考えてみることにする。農薬の製造・輸入・登録・販売・使用は、すべて農薬取締法に規定されている。また農作物の販売・流通に基づく残留許容量の設定は食品衛生法が規定している。

(1) 現在農薬はどのようにして開発されているのか。

現在使用あるいは開発されている農薬については急性・慢性毒性に対しては十分な配慮がなされている。その開発過程を図1に示した。一つの農薬を開発するにもあらゆる視点から検討されていて、農薬学そのものが総合科学としての体系を整えつつあることが理解していただけたと思う。

(2) 作物・食品に残留する農薬の安全性の審査

残留農薬の安全性は、毒性と残留性の両面から検討される。作物・食品に残留する農薬は極めて微量であるので急性毒性ではそれほど問題にならないが、毎日連続的に摂取されるので慢性毒性による影響が心配される。そのため、農薬が実験動物体に及ぼす毒性を試験することによって最大無作用量を求めて、それに安全係数をかけることによって、次のような残留基準が規定されている。

1日許容摂取量〔ADI(Acceptable Daily Intake)〕：人間がある農薬を一生にわたり摂取しても、現在の毒物学的知見からみて何ら障害の現われない1日当たりの最大量で、人間の体重1kg当たりのミリグラム数で表す(mg/kg/day)。ラットその他の実験動物を用いて、その生涯にわたり投与を続けて最大無作用量を求めて、その量に安全係数(ラットの場合1/200以下)を乗じて算出する。1963年FAOとWHOの合同委員会によって勧告された。

厚生省農薬残留許容量(MHW)：人の1日摂取許容量が出ると、その農薬が使用される農作物を人が1日どれくらい食べるかについて調査し、これを基に摂取する食品の量(kg)で人体1日許容摂取容量(mg)を割った値をppmで表したものであり、厚生省の食品衛生法第7条で規定されている。

環境庁農薬残留保留基準(EA)：環境庁では、環境汚染を防止する観点から、農薬取締法に基づき、農薬の登録を保

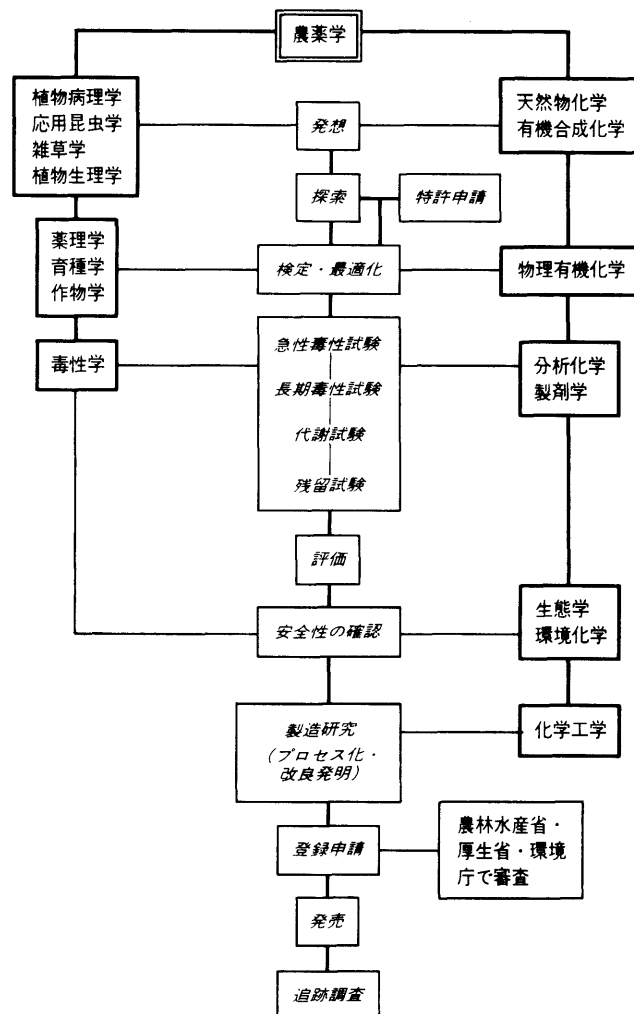


図1 農薬の開発過程とその研究分野

留するかどうかの基準(登録保留基準)を定めており、そのうち作物残留性にかかわる基準については現在までに210種の農薬についての残留基準と、それらの分析法を定めて告示している。

(3) 土壌における農薬の残留

農耕地で散布された農薬のうち、農作物に直接付着する割合はそれほど高くない。残りの農薬は土壌に落下する。また植物体に付着した農薬も、収穫物に付着したもの以外は、植物の枯死とともに土壌中に残留することになる。さらに、農薬によっては土壌に直接施用されるものもあるので、土壌中にはかなりの農薬が移行して残留することになる。

土壌中の農薬は一部は土壌表面から大気中に揮散するが、降雨によって水系に流入するものもあり、また土壌表面に吸着されるものもある。けれども、多くの農薬は土壌中で微生物などによって分解を受ける。土壌中での農薬の分解

は土壌の性質によって変動するが、現在わが国では半減期が1年以上のものは登録できないことになっている。

農薬の土壌残留試験実施に関する指針は農水省・農薬検査所から提出されたパンフレットに示されており、農薬の登録および登録事項を変更する際には、この指針に従って行われた試験成績資料を添付しなければならない。

(4) 水系における農薬の残留

耕作地に散布された農薬は、直接あるいは間接に分解を受けながら河川などの水系に運ばれる。また不測の事故などにより大量の農薬が水系を汚染した場合に、どのように対処すればよいのか。例えば、スイスのバーゼルで起こったSANDOZ社の火災による農薬のライン河への大量流亡が、最悪の水系汚染を引き起こしたことは記憶に新しい。また、わが国のように水田で農薬が使用される国では、使用される農薬については水系生物の生態に及ぼす影響も大きいので、その経路での追跡分析を行うことは、環境科学上極めて重要な課題である。そのため、河川水に対する農薬流亡に関するガイドラインの作成が急がれている。水道や井戸からの飲料水は、われわれの最も大きな関心事である。現在WHOをはじめとして種々の公的機関でガイドラインの作成が急がれている。わが国では、ゴルフ場で使用される農薬のうち主要な21品目に対して、本年5月17日に厚生省生活環境審議会水道部会から水道水の汚染状況を監視するために、もっとも人体への影響の心配されるものにつき、最低の許容度が定められた。また環境庁水質保全局土壌農薬課も、ゴルフ場からの流出水に対して「ゴルフ場使用農薬にかかわる暫定指導指針」を定めて、5月24日付けで都道府県知事あてに通知した(表1)。

4. ゴルフ場における農薬問題

「ゴルフ場での農薬使用は野放し同然。安全性に疑問あり。」という報道が大きな社会問題を引き起こしている。このような指摘がなされる以前は、確かにゴルフ場での農薬規制ははっきりしない点が多かった。また、ゴルフ場における芝の病害に対する適切な診断システムが不備であったために、必要以上の農薬散布が行われていたことも事実である。けれども、現在ではゴルフ場は農水省の管轄下にあり、農薬の使用については、農薬取締法の適用を受けるようになった。そして各府県によって内容は異なるが、ゴルフ場にかかわる農薬使用指導要綱等が制定され、農薬の購入・保管・使用をはじめとして定期的な水質調査を義務づけている府県も多い。今後は住民との間に環境保全協定を締結するところも多くなり、水質のモニタリングデータの公表など、水系での農薬の追跡分析は定常的に行われつつある。昭和62年9月30日現在で、日本で登録されている農薬の有効成分は、殺虫剤：112、殺菌剤：94、除草剤：103種、その他：61種の合計370種で、そのうちゴルフ場で使用されているものは、殺虫剤：14、殺菌剤：22、除草剤：37の合計73種である。けれども、今後はグリーンキープに対して抜本的な見直しが行われる可能性もあり、使用される薬剤も大きく変わることも想定される。このような状況にあって、水質のモニタリングにおいても新しい体系を構築しておく必要がある。

5. 農薬分析のためのデータシステムの必要性

各府県が告示した指導要綱によると、ゴルフ場内の井戸水とゴルフ場からの排出水に対して、少なくとも年2回以上の水質検査を義務づけており、水質の検査項目としては

表1 環境庁水質保全局土壌農薬課が設定したゴルフ場使用農薬にかかわる暫定指導指針に記載されたゴルフ場排水における指針値(1990年5月23日)と、厚生省が設定したゴルフ場使用農薬にかかわる水道取水点における暫定的水質目標(1990年5月18日)および魚毒性を示すTLm(半数致死濃度)の比較

農 薬 名	ゴルフ場排水における指針値	水道取水点における水質目標	魚毒性 TLm ₄₈ *
殺虫剤			
イソキサチオン	80ppb	8ppb	2,130ppb
イソフェンホス	10	1	2,000
クロルピリホス	40	4	130
ダイアジノン	50	5	3,200
トリクロロホン(DEP)	300	30	18,000
フェントロチオン(MEP)	100	10	4,100
殺菌剤			
イソプロチオラン	400	40	6,700
イプロジオン	3,000	300	16,600
オキシ銅(有機銅)	400**	40	180
キャプタン	3,000**	300**	250
クロロタロニル(TPN)	400**	40	110
チウラム(チラム)	60	6	4,000
トルクロホスメチル	800	80	2,130
フルトラニル	2,000	200	2,400
除草剤			
アシュラム	2,000**	200	1,800
シマジン(CAT)	30	3	40,000
ナプロバミド	300	30	13,000
ブタミホス	40	4	2,250
プロピザミド	80	8	14,000
ベンスリド(SAP)	1,000	100	1,200
ペンティメタリン	500	50	950

*TLm (median tolerance limit)：水棲動物が50%生存し得る濃度で、その数値は多くの場合体長5cm前後のコイに対して48時間後の50%致死の薬剤濃度(ppm)で示される。

**TLm₄₈を超えた数値

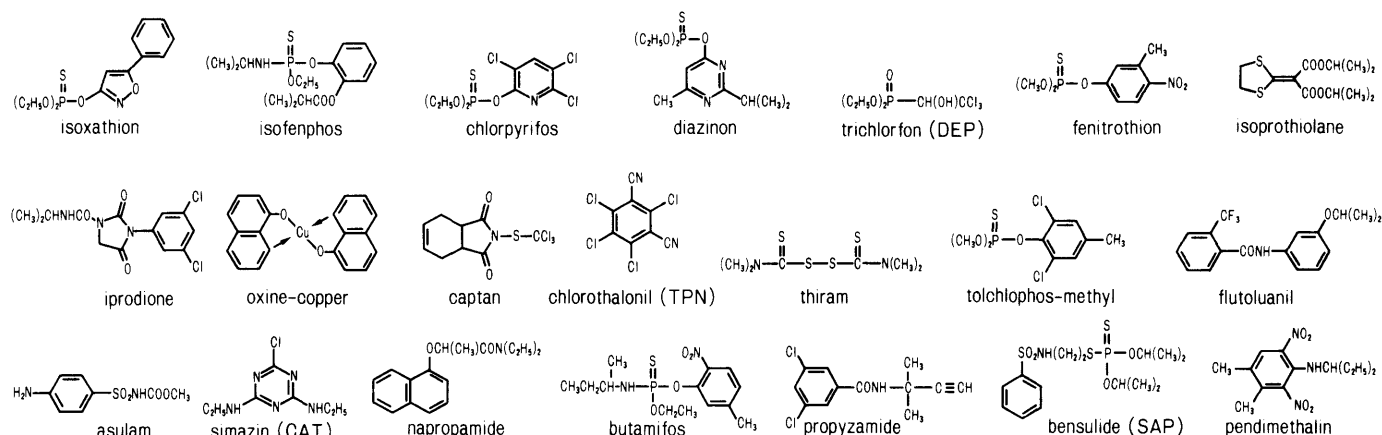


図2、表1に記載された農薬の化学構造式

農薬の種類(殺虫剤, 殺菌剤, 除草剤)ごとに使用量を考慮して行うことになっている。現在日本には1,700以上のゴルフ場があり, 昨今のゴルフブームを考えると, 近い将来その数は2,000に達するとも言われている。このような状況を考慮すると, 例えば, 1ゴルフ場につき年20検体のサンプルが提供されたとしても, 34,000という膨大な数のサンプルを処理しなくてはならないことになる。またゴルフ場に関する農薬は, わが国で使用されている農薬の5%にしか過ぎないので, 環境の保全から考えると日本で使用されている農薬の主要なものすべてについて, 迅速な分析で対応できることが望まれる。さらに, 今後農産物の自由化に伴って, 輸入農産物の残留農薬に関しては外国で使用するものに対しても同様の対応が必要である。

このような事態に対してどのように対処するか, 私見を交えて一つのモニタリングシステムの構築を提案したい。

従来残留農薬の分析にはGCあるいはHPLCが汎用されてきた。また残留農薬の分析には高感度が要求される。以前含ハロゲン化合物が農薬の主流を占めたときには, 選択的検知法としてECDによるGC分析が汎用されたが, 今日ではハロゲンを含む農薬は少なく, ヘテロ原子としてはP・S・Nを含むものが主体となっているので, FPDやNPDによるGCが常套手段となりつつある。けれども, MSの感度が向上した今日ではGC/MSも多用されている。もしLC/MSの感度が飛躍的に向上すれば, 誘導体化を必要としないので, 決定的な分析法として採用される可能性がある。またSFC/MSも有効な分析法になるかもしれない。

すでにマスマスペクトルのデータ集としては, 世界的に権威のあるものとして次のようなものが入手可能であるが, わが国で登録されている農薬のスペクトル数は少なく, ほとんど実用性はない。

- (1) EPA/NIH Mass Spectral Data Base(1978)
63,000スペクトル
- (2) SANYO/WILEY INDEX of MASS SPECTRAL DATA(1986) 123,704スペクトル
- (3) REGISTRY of MASS SPECTRAL DATA(1986)
128,700スペクトル

その他JICSTが現在データを集積中であり, またパーソ

ナルライブラリーとしていくつかのものがある。けれどもこれらはすべて有機化合物を広く対象にしたものであって, 汎用性はあるが分野別にはまだまだデータが不足していて, 例えば農薬のデータは極めて乏しく, 環境分析の分野ではあまり実用性のないのが実情である。また, 掲載されているスペクトルもほとんどがEIスペクトルに限られている。

このような状況から, 環境における残留農薬の分析にMSを有効に用いるには, まず登録されている農薬すべてについてマスマスペクトルを測定し, 新しい農薬専用のデータベースを作成する必要がある。しかも, 今後種々のイオン化により分析が行われることを考えると, そのデータベースには状況に応じて, 下記のようなイオン化によるスペクトルが収納されていることが望ましい。われわれはこのようなデータベースをMSDA(Mass Spectral Data of Agrochemicals)システムと略称し, すでにその作成に着手している。MSDAに収納されるマスマスペクトルデータは下記のとおりである。

国内で登録されている全農薬の有効成分と, それ以外の主要農薬有効成分について,

- (1) 電子衝撃法(略号: EI法) EIスペクトルー正イオン……GC/MS用
- (2) 化学イオン化法(略号: CI法) CIスペクトルー正イオン, 負イオン(反応ガス: イソブタン)……GC/MS用
- (3) 二次イオン質量分析法(略号: SIMS法) SIMSスペクトルー正イオン, 負イオン
- (4) 高速原子衝突法(略号: FAB法) FABスペクトルー正イオン, 負イオン……難揮発性化合物, LC/MS用
- (5) 大気圧イオン化法(略号: API法) APIスペクトルー正イオン, 負イオン(設定ドリフト電圧は2種)
- (6) 熱噴霧法(略号: TSP法) TSPスペクトルー正イオン, 負イオン(フィラメント: ON, OFF・Discharge Mode)
- (7) 各クロマトグラムの溶出条件における相対保持値

農薬にはそれほど複雑な化合物はないので, 一般に各化合物について3本の特性ピークを指定して逆検索システム(Reverse Search System)をかければ, 大半の農薬についてその動態を追跡できるのではないかと考えている。なお

将来は各農薬の分解物やメタボライトについても、マススペクトルが収納できるようにシステムを拡大する予定である。このようなデータシステムを備えたモニタリングシステムの開発は単に農薬の環境中での動態追跡に役立つだけでなく、生鮮野菜や果物の残留農薬の分析や農薬の代謝分析をはじめ農薬の開発にも役立つものと考えられる。以下にこのようなシステムの開発の可能性について検討する。

6. モニタリングシステムの検討

水質検査を行うにあたって、現在の有機化合物の分析手法では有機質量分析法が定性・定量および感度・操作性の両面において最も優れた分析手段と考えられている。その利点は次のとおりである。

- (1) ngからpgで有機化合物の同定あるいは構造の推定が可能であること。
- (2) 短い分析時間で再現性の高い安定したスペクトルが得られること。
- (3) 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などの他の分離分析手段と直結することにより、複雑な複合成分からなる試料でも、各成分を短時間で同定・定量できること。
- (4) これらのクロマトグラフィーにおける保持値を考慮することにより、異性体の識別も可能であること。

まず提供されたサンプルに対しては迅速かつ高感度で分析結果を転送できなくてはならない。したがって、サンプルのクリーンアップや分析操作には、高度にオートメーション化されたシステムを採用することを考えている。もちろん、クリーンアップ操作の自動化はそれほど簡単なことではない。実験室用ロボットの導入あるいは抜本的な水質からのサンプルの濃縮法を考案しなくてはならないが、コンピュータによるMSDA

システムとの応答を計画している。

7. おわりに

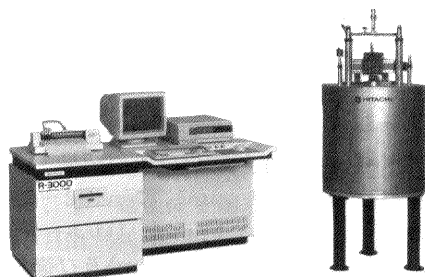
このようなモニタリングシステムでは、河川水中の流防農薬のガイドラインに対して、GC/MSを用いれば100 mlの採水量で一応目的を達成できる。けれども、飲料水に対してはさらに大量の水を用いて分析をしなければならない。また、LC/MSを用いてこのような分析を行うには、装置の感度の飛躍的な向上が必要となる。

本来の環境管理から考えれば、水質や大気中の汚染物質のモニタリングは恒常的に行われるのが望ましい。将来河川や飲料水の採水口には採水と分析をオンラインで行えるオートモニタリングシステムの開発が不可欠である。

ここでは農薬に限定して水質のモニタリングについて述べたが、科学技術の発展とともに地球上で生産されて消費される化学物質の種類と量は膨大な数に上っている。先進地域での海洋と湖沼が化学物質によって汚染されていく状況は、ジャーナリズムの伝えるところである。このような状況を回避して本来の環境と生態系を取り戻すには、今後の科学技術は質的転換を迫られるが、やはり科学技術に依存せざるをえない。ここに述べた農薬の水質中でのモニタリングシステムの開発は、化学物質による環境汚染を追跡する一つ的手段にしかすぎないが、このようなシステムを拡大すれば、やがてすべての種類の化学物質の動的挙動を追跡できるようになるのではないか。

製品紹介

R-3000形 日立超電導 FT-NMR装置



超電導FT-NMR装置は、有機化合物の構造解析・物性試験のための分析装置として、有機化合物を扱う研究所・分析センターなどに必須の装置となりました。R-3000形では、構造解析などを効率よく行える豊富な測定機能を備えると同時に、測定の完全な自動化や、液体ヘリウムのホールドタイム1年のロングライフ超電導磁石の開発などにより、解析・操作・保守すべての面で効率化・ユーザー負担の軽減を図りました。24時間365日フルタイム稼働できる高信頼FT-NMR装置です。

■主な特長

- (1) 柔軟なパルスプログラミングにより、各種二次元NMR、スペクトル編集機能など、豊富な機能で解析を効率化します。

- (2) 試料導入からスペクトル出力まで、すべての作業を自動化し、オペレーションの負担を軽減します。
- (3) 高速演算装置を標準装備、二次元NMRなどの大容量データ測定の効率を向上・高品質化します。
- (4) 液体ヘリウムホールドタイム1年以上の超ロングライフ超電導磁石を採用し、ユーザーの負担を軽減します。

■主な仕様

- (1) 磁石：7 T超電導磁石
- (2) 共鳴周波数：300 MHz (^1H)
- (3) 分解能
 ^1H ...0.2 Hz以下
 ^{13}C ...0.1 Hz以下
- (4) 測定核種：標準 ^1H , ^{13}C
オプション ^{19}F , ^{14}N ~ ^{31}P
(笹渕 仁 記)

環境分析のための予備濃縮分離

Preconcentration in Analysis of Environmental Samples

寺田 喜久雄*

(平成 2 年 10 月 8 日受理)

1. はじめに

近年における多種多様な産業技術の発展と、人間活動の多様化に伴って、各種環境試料に含まれるトレース元素の正確な定量、及びキャラクタリゼーションが強く要求されている。環境試料は一般に、海水や生体試料にみられるように、複雑なマトリックス成分から構成されている場合が多いので、近年発展の著しい高感度機器分析法を用いても、なお、トレース元素を直接に定量するのは極めて困難である。したがって、目的成分を多量のマトリックス成分から分離し、かつ定量可能な濃度範囲にまで濃縮するための前処理が必要となる。これらの操作をひっくるめてプレコンセントレーション(予備濃縮)と称し、トレース元素定量のための重要なステップと考えられている^{1)~3)}。

濃縮・分離に用いられる手法は、目的元素の種類と濃度、試料の性状とマトリックス成分の種類、濃度及び用いられる測定法に応じて、現在までに多くの研究が行われている。なかでも環境試料中のトレース金属の濃縮・分離には、溶媒抽出法がよく用いられてきたが、溶媒の溶解度が制限因子となって高い濃縮係数を得難いのが欠点と言えよう。一方、産業廃棄物や生活排水からの有害物質の除去、及び有用資源の回収を目的として、近年開発が進んでいる機能性吸着体には、環境試料中のトレース元素の予備濃縮にも有用なものが多い。しかし、分析の目的には、必ずしも大きな吸着容量を必要としない場合が多いので、さらに多種多様な吸着体が、簡便性、迅速性及び選択性の向上を目指して研究されている。本稿では、高い選択性と濃縮係数が期待される錯生成吸着体を用いる、環境試料中のトレース金属の濃縮・分離に主眼をおいて解説する。

2. 多孔性ポリマーによる濃縮・分離

2.1 スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(PS-DVB)及びメタクリルエステル共重合体

多孔性ポリマー、PS-DVB(Amberlite XAD-1, -2, -4, Chromosorb 102, Bio-Rad SM-2, -4), 及びメタクリル樹脂(Amberlite XAD-7, -8, Bio-Rad SM-7)などは、比較的均一な孔径の多孔性巨大網状構造をもち、有機化合物をよく吸着することが知られている。なかでも XAD-2 樹脂は、海水や陸水中のフミン酸やフルボ酸、及びそれらの金属錯体の吸着捕集に用いられている^{4)~6)}。杉村ら⁷⁾は、XAD-2 が pH 3 で、海水中の溶存有機態金属化合物をよく吸着するのに、鉄イオンが全く吸着されないことを認め、Ag, Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, U, V, Zn などの化学種分析に適用した。しかし、Mackey⁸⁾は、XAD-1, XAD-2 による Cu, Fe, Zn の吸着について

検討し、これらの水和イオンの相当量が樹脂に吸着されることを見いだした。そこで彼は、これらの樹脂を天然水中のトレース金属のスペシエーション(化学種分析)に用いるのは適切でないと結論した。また、樹脂に含まれる不純物が、水和金属イオンの吸着サイトとして作用するものと考えて、酢酸ジメチルでメチル化処理を行ったが、無機形イオンの吸着を完全に排除するに至らなかった。平出ら⁹⁾は、細粉化した XAD-2 を In(III) 溶液(10 ppm, pH 5)に一晩浸し、陽イオン交換サイトを In(III) で飽和させてから、カラム法により河川水中のフミン酸コロイドの濃縮・分離を行っている。

一方、PS-DVB 樹脂は、天然水中のトレース金属を錯体の形で捕集するための吸着体として広く用いられている。Cr(VI) を Cr(III)-ジフェニルカルバゾン錯体として、水溶液から XAD-2 に、また Cr(III)-8-キノリノール錯体が 10 l の海水から CHP20P 樹脂(PS-DVB 共重合体)に捕集濃縮される。XAD 樹脂はまた、液状抽出剤〔トリブチルリン酸、ジエチルヘキシルリン酸、Alamine 336, Lix 63, 64 N, Kelex 100, ジチゾン(アセトン溶液)など〕を含浸させて、抽出クロマトグラフィーのカラム充てん物としてトレース金属、放射性核種の濃縮・分離に用いられる¹⁰⁾。この場合、溶媒の脱離を防ぐために、試料溶液をあらかじめ同じ溶媒で飽和させておかねばならない。

2.2 ポリウレタン樹脂

Braunらによって、トレース金属の予備濃縮分離の吸着体として、ポリウレタン樹脂フォームに関する多数の報告が行われ、成書にまとめられている¹¹⁾。試料溶液の組成を適切に調整することによって、例えば、酸性のチオシアン酸溶液から、Co, Fe, Hg, In, Ir, Pd, Rh などが選択的に捕集分離される。ポリウレタンフォームは、自在な形に切断できるので、立方形や円柱形に切り取ってバッチ法やカラム法に用いられる。ポリエーテル形のフォームのほうがポリエステル形のものより吸着効率が高い。

さらに、ジチゾン、ジチオカルバミン酸塩、1-ニトロソ-2-ナフトール、1-(2-ピリジルアゾ)ナフトール(PAN)及び Alamine 336 などを担持させた開孔形フォームが、トレース量の Ag, Au, Co, Hg, 有機水銀, In, 放射性ヨウ素などの予備濃縮に有効に用いられている。

一方、ポリウレタンフォームは、その製造過程でさまざまな不純物が混入してくる。中性子放射化分析の結果、Sn(710~1,110 ppm), Cl(96~178 ppm), Na(32~73 ppm), Mg(11~20 ppm), Al(1.3~3.1 ppm), I(1.8~4.3 ppm), Br(1.7~3.4 ppm), Mn(0.34~0.36 ppm)及び微量



* 金沢大学理学部、教授 理博

のAs, Sb, Vが含まれていたと報告されている¹²⁾ので、十分に予備洗浄したものを用いなければならない。

2.3 ポリ(クロロトリフルオロエチレン)樹脂(PCTFE)

PCTFE樹脂は、Kel-Fまたはネオフロンなどの商品名で市販されており、逆相クロマトグラフィーのカラム充填物として広く用いられている。著者ら¹³⁾は、この樹脂が、金属-8-キノリノール錯体を効率よく吸着することを見だし、詳細な研究を行った。PCTFE樹脂そのものはきわめて疎水性が強いので、エタノールでスラリーにしたものをカラムに詰める。十分に水洗したのち、0.1 ppm以下のCd, Cu, Fe(III), Mn(II), Zn水溶液に、8-キノリノール溶液を加えてかき混ぜたのちカラムに通すと、それぞれ最適pHで定量的に金属キレートが吸着され(Mnは95%), 0.1 M塩酸またはメタノールで容易に溶離でき、そのままAASによる定量が可能である。これを用いて、天然水中のトレース金属を迅速に濃縮することができる。一方、Cu-8-キノリノールスルホン酸錯陰イオンや4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール(PAR)錯陰イオンは、PCTFEにほとんど吸着されないが、対イオンとしてテトラブチルアンモニウムイオン(TBA⁺)を添加すると、前者はCu-8-キノリノールと同じ吸着挙動を示し、後者はpH10で定量的にカラムに吸着捕集される。特に前者はPCTFE 2 gを詰めたカラム(内径20 mm)にpH > 3で100 ml min⁻¹の流速で捕集され、0.1 % TBA⁺を含むエタノール 5 mlで溶離できるので、きわめて高い濃縮係数が得られる。

3. 錯生成吸着体

3.1 キレート樹脂

PS-DVB共重合体にイミノ二酢酸基が導入されたChelex 100またはDowex A-1樹脂が、RileyとTaylor¹⁴⁾によって初めて海水中の重金属イオンの濃縮分離に用いられた。しかし、この樹脂が海水から定量的に重金属イオンを捕集するかどうかについては、長い間意見が一致していない。最近、Pai¹⁵⁾は、淡水試料に比べ海水試料からの重金属の収率が低いのは、この樹脂の官能基に対して親和性を示すCaとMg濃度が高いこと、及び海水中での重金属の化学種が複雑なためであると結論している。

キレート樹脂にとって望ましい条件は、(1) 重金属イオンに対する高い選択性、(2) 迅速な吸着能、(3) 物理・化学的な安定性である。近年、上述の性能の向上を目指して、高性能キレート樹脂の合成と応用に関する研究が活発である¹⁶⁾。

キレート樹脂の母材としては、排水処理のように大きな吸着容量が望まれる場合には、化学修飾しやすい合成高分子(PS及びポリアクリル樹脂など)が適しているが、天然水中のトレース金属を濃縮分離するには、大量の試料水を処理しなければならないので吸着捕集が迅速に行われる必要があり、親水性の大きな天然高分子(セルロース、キトサンなど)や無機多孔体(シリカゲル、多孔質ガラスビーズなど)が適している。現在までに、合成高分子を母材とした多数のキレート樹脂が合成され、環境試料分析にも供されている。詳細は文献16)を参照されたい。

3.2 錯生成官能基結合形シリカゲル及びガラスビーズ

Hill¹⁷⁾が、図1に示すスキームによって8-キノリノール結合シリカゲル(8-OHSG)を合成して以来、この吸着体に

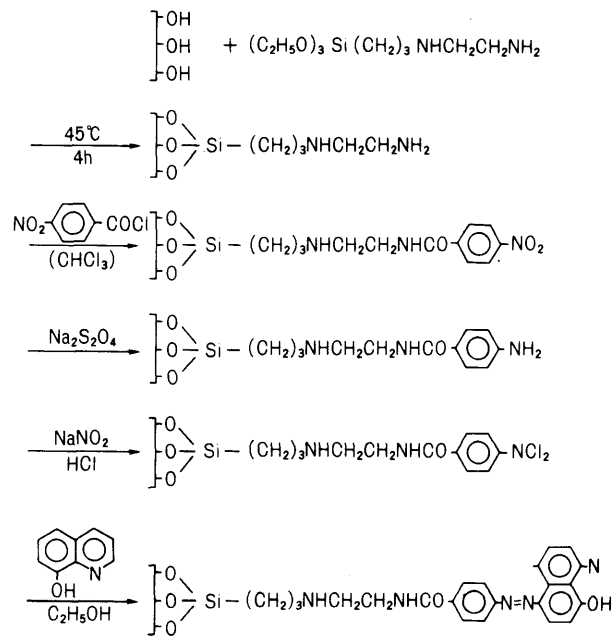


図1 8-OHSGの合成スキーム¹⁷⁾

よるトレース金属の濃縮・分離及びその適用に関して多数の報告がある。Faeiserら¹⁸⁾は、カラム吸着-連続こう配溶離法により、Co-Ni, Cd-Pb-Zn及びLa-Gd-Ybなどの相互分離を行っている。また天然水中のCd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Znのグラフアイト炉AASまたはICP法による定量のための予備濃縮に適用されている。一方、Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Znの分離の基礎的条件を設定するために、8-OHSGによる正・逆抽出を試みたところAl, Coに半抽出pHの不一致がみられた。

8-キノリノールのほか、 β -ジケトン、ジヒドロキシベンゾイルアミド、トリヒドロキシベンゾイルアミドなどを結合させたシリカゲルが、海水からUO₂(II)を濃縮する目的で調製されている。しかし、これらの試薬結合形シリカゲルは、官能基を結合させるためにあらかじめシリル化処理を必要とし、シリカゲルの優れた特長である親水性が完全に失われ、また調製がめんどうで長時間を要するという欠点がある。さらに、導入される官能基の種類も限られているので、選択性と迅速性の向上には限度がある。

3.3 錯生成試薬担持形シリカゲル及びガラスビーズ

試薬結合形シリカゲルの上述の欠点を克服するために、著者らは、シリル化処理を行わないシリカゲルそのものに錯生成試薬を担持させる方法を考案した。シリカゲルは極性の大きい有機溶媒によくなじむので、錯生成試薬を溶かした有機溶媒中にシリカゲルを浸し、十分に試薬溶液を含んだゲルを減圧乾燥するという簡単な操作で、優れた金属吸着体を作ることができる。この際、用いる試薬の必要条件は、(1) 水に不溶性で、(2) 低沸点の溶媒によく溶け、(3) 低pH領域でも安定で、(4) 目的金属イオンと迅速に錯生成できることである。2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、2-メルカプト-N-2-ナフチルアセトアミド(チオナリド)、p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン(DMABR)、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾ

ール(DMT, ビスチオール I), 1-ニトロソ-2-ナフトールなどは, 上記の条件を満足し, しかも軟かいリガンド原子 "S" を含むので, 選択性の向上が期待できるものである。

以下に, MBT担持シリカゲル(MBT/SG)の調整法を述べる¹⁹⁾。塩酸または硝酸中で十分に温浸し, 純水で洗浄後 110 °C で20時間乾燥したシリカゲル(60~80メッシュ)60 gをビーカーに入れて汚過鐘内に置く。10 gのMBTを溶かしたテトラヒドロフラン(THF)100 mlを分液漏斗に入れて, 汚過鐘の上にゴム栓で固定し, 吸引してシリカゲルを脱気する。分液漏斗からTHFを静かにシリカゲル中に滴下し, ビーカーを冷蔵庫内で静置する。含浸ゲルを60 °C で減圧乾燥し, 溶媒を除去したのち, 純水中に少しずつ加え, 浮上した試薬をデカンテーションにより除く。試薬含浸ゲルを再び80 °C で20時間減圧乾燥してポリエチレン瓶に蓄える。

MBT/SGによるいくつかの金属の吸着挙動とpHとの関係を図2に示す^{19)~22)}。Ag, Cu, Hgが低pHの水試料から定量的に捕集されるのがわかる。3~5 gのMBT/SGを詰めたカラム(内径10 mm)に, 10 ml min⁻¹ (Pb)から23 ml min⁻¹ (Hg)の速い流速で, これらの金属イオンが海水から定量的に濃縮され, Hgは1%チオ尿素を含む0.1 M塩酸, Agは2%チオ尿素を含む0.1 M硝酸, Cdは, (1+99)塩酸または硝酸, Cu, Pbはアセトン-塩酸(9+1)によって溶離され, AASにより定量できる。

チオナリド/SGによる金属の捕集曲線を図3に示す^{23)~26)}。Pd, 及びSbが酸性から吸着され, As(III)はpH6.5以上で吸着されるが, As(V)は全く吸着されない。したがって, はじめに試料水をカラムに通しAs(III)を捕集したのち, 溶出液中のAs(V)をAs(III)に還元して再びカラムに流すことにより, 逐次濃縮することができる。DMABR/SGを用いる吸着のpH依存性を図4に示す²⁷⁾。Ag及びAuが酸性溶液からそれぞれ1~2 l h⁻¹, 2~3 l h⁻¹の速い流速で捕集され, Cd, Cu, Fe, Pb, Znなどから容易に分離できる。

4. まとめ

多種多様な環境試料中のトレース元素の分析に際しては, 目的元素の予備濃縮・分離は必要不可欠な操作である。複

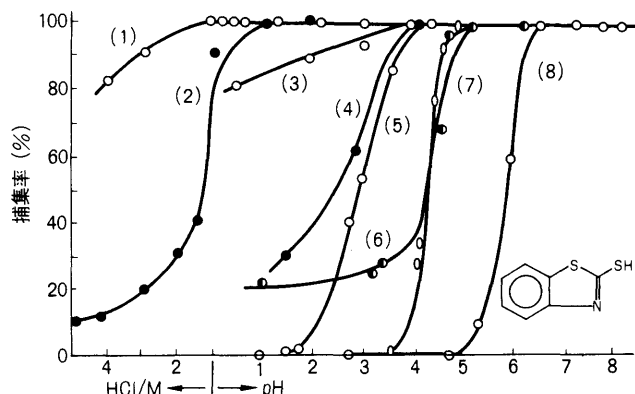


図2 MBT/SGによる金属イオン捕集率とpHの関係

- (1) Ag(I), (2) Hg(II), (3) Hg(II)(海水), (4) エチル水銀, (5) Cu(II), (6) メチル水銀, (7) Pb(II), Cd(II), (8) Zn(II)

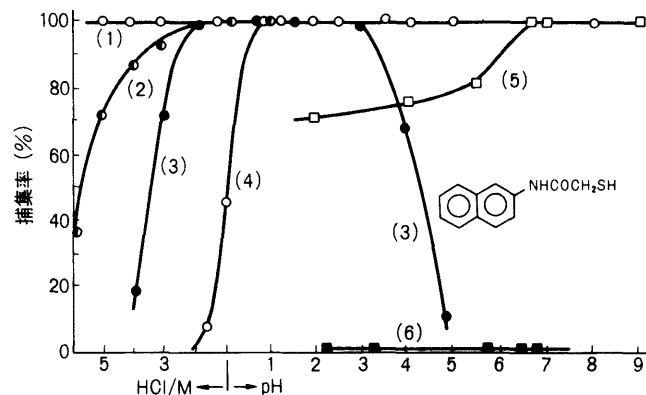


図3 チオナリド/SGによる金属イオン捕集率とpHの関係

- (1) Pd(II), (2) Bi(III)(HNO₃), (3) Sb(III), (4) Bi(III)(HCl), (5) As(III), (6) As(V)

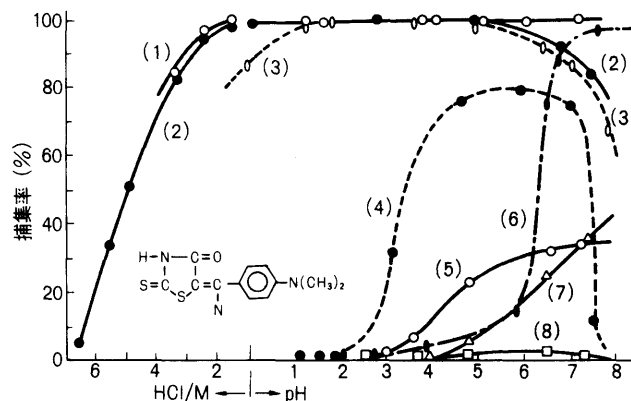


図4 DMABR/SGによる金属イオンの捕集率とpHの関係

- (1) Ag(I), (2) Au(III), (3) Pd(II), (4) Fe(III), (5) Cu(II), (6) Pb(II), (7) Cd(II), (8) Zn(II)

雑なマトリックス成分から迅速に目的元素を分離するため, 種々の高選択性の捕集剤が開発されているが, なかでも錯生成吸着体は, トレース量の金属イオンを迅速に捕集するのに適している。そのために, 簡単に調製でき, しかも吸着効率のよい機能性吸着体に関する研究の進展が待たれる。著者らによって開発された, 錯生成試薬担持形シリカゲルは, この目的に沿うものであり, 最近, 他の研究者たちによって同様の研究が進められている。それぞれの金属に対する吸着機構がさらに詳細に検討されて, 化学種別に金属を濃縮・分離できるような優れた機能を持つ吸着体が多数現れるならば, トレース金属元素のキャラクタリゼーションに関する多くの問題点を解明するのに大いに役立つことであろう。

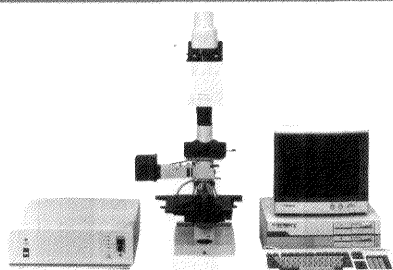
参考文献

- 1) J.Minczewski, J.Chwastowska and R.Dybczynski: "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", Ellis Horwood, Chichester, (1982).
- 2) A.Mizuike: "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", Springer-Verlag, New York, (1983).
- 3) Yu.A.Zolotov and N.M.Kuz'min: "Preconcentration of Trace Elements", Elsevier, Amsterdam, (1990).

- 4) R.F.C.Mantoura and J.P.Riley : Anal. Chim. Acta , **76** , 97(1975).
- 5) K.L.Cheng : Mikrochim. Acta , **1977** II , 389.
- 6) J.D.Leonard and N.Crewe : Mar. Chem., **12** , 222(1983).
- 7) Y.Sugimura , Y.Suzuki and Y.Miyake : J.Oceanogr. Soc. Jpn., **34** , 93(1978) ; Deep-Sea Res., **25** , 309(1978).
- 8) D.J.Mackey : Mar. Chem., **11** , 169(1982) ; J. Chromatogr., **236** , 81(1982).
- 9) M.Hiraide , M.Ishii and A.Mizuike : Anal. Sci., **4** , 605(1988).
- 10) D.S.Flett : Chemistry and Industry , **6** , 641(1977).
- 11) T.Braun , J.D.Mabratil and A.B.Farag: "Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science and Technology" , CRC Press , Boca Raton , FL, (1986).
- 12) T.Braun and M.N.Abbas : Anal. Chim. Acta , **119** , 113(1980).
- 13) C.Akita , K.Matsumoto and K.Terada : Anal. Sci., **3** , 473(1988).
- 14) J.P.Riley and D.Taylor : Anal. Chim. Acta , **40** , 479(1968).
- 15) Su-Cheng Pai , Pai-Yee Whung and Ruei-Lung Lai : Anal. Chim. Acta , **211** , 257(1988).
- 16) C.Kantipuly , S.Katragadda , A. Chow and H.D. Gesser : Talanta , **37** , 491(1990).
- 17) J.M.Hill : J.Chromatogr. **76** , 455(1973).
- 18) J.R.Jezorek and H.Freiser : Anal. Chem., **51** , 366(1979).
- 19) M.Kubota , K.Matsumoto and K.Terada : Anal. Sci., **3** , 45(1987).
- 20) K.Terada , A.Inoue , J.Inamura and T.Kiba : Bull. Chem. Soc. Jpn., **50** , 1060(1977).
- 21) K.Terada , K.Morimoto and T.Kiba : Bull. Chem. Soc. Jpn., **53** , 1605(1980).
- 22) K.Terada , K. Matsumoto and T.Inaba : Anal. Chim. Acta , **170** , 225(1985).
- 23) K.Terada , K.Matsumoto and Y.Taniguchi : Anal. Chim. Acta , **147** , 411(1983).
- 24) K.Terada , K.Matsumoto and T.Inaba : Anal. Chim. Acta , **158** , 207(1984).
- 25) 福田裕幸, 角田 淳, 松本 健, 寺田喜久雄 : 分析化学, **36** , 683(1987).
- 26) A.Haruta , K.Matsumoto and K.Terada : Anal. Sci., **5** , 319(1989).
- 27) K.Terada , K.Morimoto and T.Kiba : Anal. Chim. Acta , **116** , 127(1980).

Topics

科学捜査に強力な武器 U-6000形 日立顕微分光光度計の 鑑識への応用



顕微蛍光分析法は、有機物のミクロの世界を探る新しい非破壊分析法です。これまでは、主にエレクトロニクス分野での不良解析の達人として威力を発揮してきましたが、最近急速に鑑識分野で注目を集めています。

右図は、メーカーの異なる4種の黒色ボールペンで描いた文字部分を、そのままU-6000形顕微分光光度計で蛍光

分析して得られたスペクトル例です。色彩分析では判別の難しい黒色も、このように蛍光分析では各メーカーに特有のスペクトルパターンが見られます。このことから、紙面に描かれた文字から用いられたボールペンインクの判別・

同定が可能であることがわかります。このほか、自動車の塗料や単繊維1本の同定、トナーによる印刷機の判定など幅広い応用性があり、鑑識分野での新たな分析手段として大きな期待が寄せられています。(松井 繁 記)

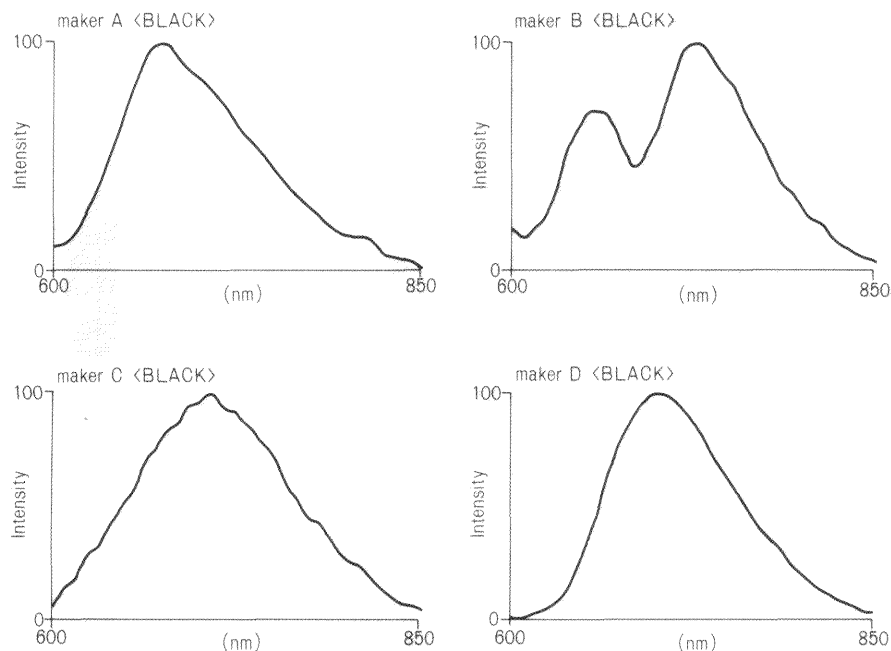


図 メーカーの異なる黒色ボールペンインクの蛍光スペクトル例
Emission spectra obtained from the ball point pen ink of various manufacturers

同位体希釈／誘導結合プラズマ質量分析法による 生物標準試料の分析

Analysis of Biological Reference Materials by Isotope Dilution/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

岡本 研作*

(平成 2 年 10 月 8 日受理)

1. はじめに

国立公害研究所は1990年7月に国立環境研究所と改称し、地球環境及び地域環境研究グループが新設され、化学環境部など6つの基盤研究部がこれを支援する組織となった。10月からは所内に地球環境研究センターが発足し、地球環境研究の支援やモニタリングなどを行うことになった。なお研究所の英語名は、従来どおりNational Institute for Environmental Studies (NIES)である。

国立公害研究所では、1974年の開設当初から、環境分析の信頼性向上に資するため環境・生物標準試料の作製を行ってきた。現在までに、NIES No. 1 リョウブ、No. 2 池底質、No. 3 クロレラ、No. 4 ヒト血清、No. 5 頭髮、No. 6 ムラサキガイ、No. 7 茶葉、No. 8 自動車排出粒子、No. 9 ホンダワラ、No. 10 玄米粉の10種類を、元素の「全量分析」用標準試料として作製、配布してきた。引き続き、元素の「化学形態分析」用の標準試料を作製しており、NIES No. 11 魚肉粉末とNIES No. 12 海底質は有機スズ化合物の分析用である。

標準試料は化学分析における「物差し」となるものであり、得られた分析値を標準試料の保証値と比較することにより、分析法や分析値の正確さを評価することができる。NIESでは、保証値の正確さを確認するため、(1) 3種類以上の原理が異なった分析法が用いられ、(2) 複数の機関から得られた分析値が許容範囲で一致する、元素についてのみ保証値を定めている。それゆえ、保証値の決定のためには多種類の分析法を用いることが必要であり、その中でも測定原理が最も正確な「基準分析法(Definitive Method)」が不可欠である。同位体希釈質量分析法(Isotope Dilution Mass Spectrometry)は基準分析法としてその正確さが広く認められており^{1),2)}、NIST(米国標準局)では日常的に標準試料の分析に用いられている。

同位体希釈質量分析には、従来から表面電離型質量分析計が使われてきたが、最近の誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)の著しい進歩に伴い、ICP-MSが同位体希釈分析に盛んに用いられるようになった。本稿では、同位体希釈質量分析法の原理を述べ、ICP-MSを用いた生物標準試料中のスズの定量を紹介する。

2. 同位体希釈質量分析法の原理

同位体希釈質量分析法は目的元素の同位体を内標準とする理想的な標準添加法である。図1に本法の原理を示す。

目的元素には二つの安定同位体A、Bが、同図(1)に示した同位体組成で存在すると仮定する。このサンプル中に、同図(2)に示す同位体Bの濃縮安定同位体(スパイクと言う)を加え、同位体平衡に達した後、質量分析計で目的元素の同位体比(A/B)を測定する〔同図(3)〕。

ここで、

W_{sp} : スパイク溶液の重量 (g)

C : スパイク溶液の濃度 ($\mu\text{mol/g}$)

Asp : スパイク中の同位体Aの存在度

Bsp : スパイク中の同位体Bの存在度

A : 試料中の同位体Aの存在度

B : 試料中の同位体Bの存在度

R : スパイク添加後の試料中の同位体比(A/B)の実測値

M : 目的元素の原子量

Ws : 試料重量 (g)

X : 試料中の目的元素の含有量($\mu\text{g/g}$)とすれば、
(試料中) (スパイク中)

$$R = \frac{Ws \cdot X \cdot A + W_{sp} \cdot C \cdot Asp \cdot M}{Ws \cdot X \cdot B + W_{sp} \cdot C \cdot Bsp \cdot M} \dots\dots\dots \text{(同位体A)}$$

$$\dots\dots\dots \text{(同位体B)}$$

この式から、

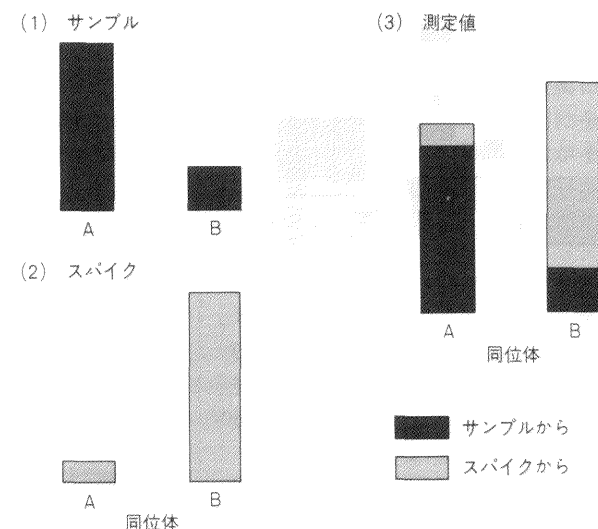


図1 同位体希釈質量分析法の原理

* 国立環境研究所 化学環境部

$$X = \frac{W_{sp} \cdot C(A_{sp} - R \cdot B_{sp})}{BR - A} \cdot \frac{M}{W_s} \dots\dots\dots(1)$$

同位体希釈質量分析法が基準分析法として評価されている理由はこの原理にある。(1)式でA, A_{sp} , B, B_{sp} , C, Mは既知量なので、含有量Xを求めるためには、試料 W_s 及びスパイク W_{sp} の質量と同位体比Rのみを測定すればよい。すなわち、

- (1) 質量はSI基本単位の一つであり、てんびんを用いて正確に測定できる。
- (2) 同位体「比」を測定するため、同位体平衡に達した後には目的元素の全量を抽出する必要がなく、回収率が問題とならない。また、比の測定を行うため装置的な変動は消去されて極めて小さくなる。
- (3) 質量分析法自体が精度の高い方法である。

しかし、同位体希釈質量分析法には次のような理論的、実際の限界がある。

- (1) 同位体が二つ以上ある元素に対して応用可能であり、単一安定核種のMn, Co, Asなどには応用できない。
- (2) スパイクとして添加する濃縮安定同位体は、利用できるものが限られている。
- (3) 表面電離法では、イオン化できる元素が限られている。

ICPは優れたイオン化源であり、ほとんどの元素をイオン化できるので(3)の制約がなくなり、ICP-MSは同位体希釈法が応用できる元素を格段に広げた。さらに、ICP-MSは多元素同時分析が可能であり、多重スパイクにより数元素を同時定量できるメリットは大きい。しかし、分析精度は表面電離法に比べて劣るので同位体比の精密測定は困難であり、また分子イオンなどによる質量スペクトルでの重なりが大きい。

NIESでは、標準試料中の微量元素の定量に同位体希釈ICP-MSを応用してきた。ここでは、NIES No.11「魚肉粉末」標準試料中のスズの定量について本法を紹介する。

3. 同位体希釈／ICP-MSによるスズの定量

スズは動物の生育に必要なことから必須元素と考えられているが、その機能はよくわかっていない。スズのように必須元素またはその可能性が強いとされながら、生物体中に極微量しか存在せず、しかも分析が難しい元素にB, Co, Cr, F, Ge, I, Li, Mo, Ni, Se, Vなどがある。これらの元素は“Difficult Element”と呼ばれ、生物体中の含有量に関するデータは少なく、高感度かつ正確な分析法が栄養学、生理学などの分野で必要とされている。

一方、スズの毒性については、漁網や船底の防汚剤として使われているトリブチルスズやトリフェニルスズなどの有機スズ化合物による海洋汚染が大きな社会問題となっている。有機スズ化合物の分析は、抽出、分離、濃縮などの操作が複雑で難しく、分析値の信頼性には疑問が多いのが現状である。このような背景から、有機スズ分析用の「魚肉粉末」標準試料を作製し、同時に全スズについても保証値を定めることにした。

スズの定量には還元気化原子吸光法が最も多く用いられており、黒鉛炉原子吸光法、吸光光度法、中性子放射化学分析法も使われるが微量のスズを正確に定量することは難しい。質量分析は高感度であるが、表面電離法ではスズのイ

オン化は難しく、ICPプラズマ中では容易にイオン化される。

3. 1 スズのICP質量スペクトル

図2(1)に高純度スズ(99.999%)を塩酸に溶解して作製したスズ標準溶液(0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)のICP質量スペクトルを示す。スズには10個の安定同位体があり、その同位体存在度は ^{112}Sn (0.97%), ^{114}Sn (0.65%), ^{115}Sn (0.36%), ^{116}Sn (14.53%), ^{117}Sn (7.68%), ^{118}Sn (24.22%), ^{119}Sn (8.58%), ^{120}Sn (32.59%), ^{122}Sn (4.63%), ^{124}Sn (5.59%)である³⁾。同図(1)のスペクトルは天然同位体組成と少し異なっており、これはICP質量分析計の装置自体の「質量差別効果」によるものである。Ag, B, Br, Cl, Cr, Cu, Ga, K, Mg, Ni, Pb, Rb, Re, Si, Sr, Tlについては、NISTから同位体比校正用の標準試料が(高価ではあるが)利用できる。鉛を除いて、ICP-MS測定で検出できる同位体存在比の変動はないので、高純度金属溶液の測定値を天然同位体比に校正する。

3. 2 スパイク溶液の調製

同位体希釈質量分析法では、濃縮安定同位体を添加後、二つの同位体の強度比を測定する。複数の安定同位体をもつ元素では、次の点を考慮してスパイク用の濃縮安定同位体を選ぶ必要がある。(1)存在度が最も大きい同位体となるべく近いこと(質量数の差が大きいと質量差別効果が大きくなる)、(2)純度が良いこと、(3)他の元素の同重体や分子イオンによる重なりがないこと、(4)価格が適切なこと、(5)在庫があること、である。濃縮安定同位体の大部分は、米国Oak Ridge National Laboratory (ORNL)から購入できるが、在庫切れのこともあり、また高価なことから、必ずしも理想的なものが使えない場合も多い。

本実験では ^{118}Sn (97.79%)をスパイクとして用い、 $^{118}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ 比を測定して同位体希釈／ICP-MSを行った。ス

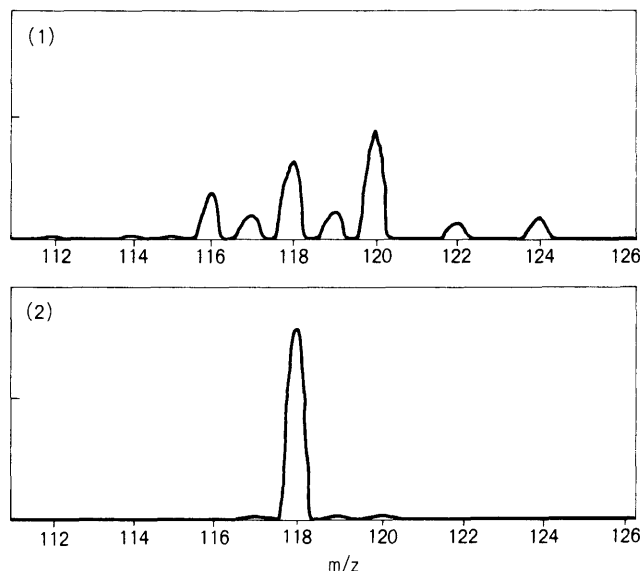


図2 ICP質量スペクトル
(1) 高純度スズ(99.999%)
(2) ^{118}Sn 濃縮安定同位体

パイクは溶液としてサンプルに添加しなければならない。ORNLから購入したスズの安定同位体は酸化第二スズ(SnO_2)であって酸に不溶なため、松本らの方法⁴⁾によりヨウ化スズに変換後、希塩酸に溶解した。こうして作製した約500 $\mu\text{g/g}$ の保存溶液の一部を3 M HClで希釈して約10 $\mu\text{g/g}$ のスパイク溶液を作った。このスパイク溶液の正確な濃度(μmol)は、高純度金属スズから調製した10 $\mu\text{g/g}$ スズ標準溶液を用いて同位体希釈/ICP-MSで決定した。結局、基準となる物質はその元素の高純度金属である。図2(2)に、 ^{118}Sn スパイク溶液(0.1 $\mu\text{g/g}$)のICP-MSスペクトルを示す。

3.3 分析試料の調製

生物標準試料の分解には、小型のテフロン容器の中に試料と硝酸を入れ、これをテフロン密閉容器の中に入れて加熱、加圧分解する二重テフロン密閉容器法⁵⁾を用いた。てんびん上でテフロンPFAタフテナーバイアル(7 ml)中にサンプル約400 mgを取り、この中に ^{118}Sn スパイク溶液をマイクロピペットで加え、サンプル量とスパイク添加量を記録する。硝酸3 mlを加えてふたを閉め、このバイアルをテフロンPTFE容器(23 ml)に入れ、ステンレス加圧容器を組み立て、電気乾燥器に入れて90℃で2時間、140℃で4時間加熱して加圧分解する。一晩放冷後、タフテナーバイアルを開栓し、ホットプレート上で加熱して0.5 ml程度に濃縮し、フッ化水素酸0.5 mlを添加してケイ酸物質を溶解し、蒸発乾固する。さらに硝酸0.5 mlを加え、再び蒸発乾固する。硝酸0.5 mlを加え加熱して0.2 ml程度まで濃縮し、蒸留水少量を加えて固形物が完全に溶解したことを確認した後、ポリプロピレン瓶に移して約20 gとなるようにてんびん上で希釈する。

試料分解における注意点は次のとおりである。(1) 同位体希釈法では、測定する同位体が同位体平衡に達しなければならない。この例のように、加熱酸分解すれば容易に同位体平衡に達するが、水試料にスパイクを添加した場合には数週間を要することがある。(2) 試料を完全に溶解しなければならない。残渣中に目的元素が残ると誤った値となる。(3) 分解操作中に試薬、器具、雰囲気からの汚染がないようにする。クリーンルーム内で操作することが望ましい。(4) Clは ArCl など多くの分子イオンを作り、質量スペクトル上で妨害となるので極力HClや HClO_4 の使用を避け、使用する場合には注意深く除去することが大切である。

3.4 ICP-MSによる測定

図3に同位体希釈/ICP-MSによる「魚肉粉末」標準試料中のスズの分析例を示す。同図(1)は魚肉粉末標準試料(スパイク無添加)のマスマスペクトルであり、図2(1)の高純度スズのスペクトルと有意の差は見られない(質量差別効果を同程度に受けている)。最初にサンプルと高純度金属の質量スペクトルを比較し、同位体比が異なっていないことを確かめる必要がある。他の元素の同重体や分子イオンによる妨害がないかどうか判断することができる。スズの質量スペクトル領域ではスペクトルの重なりは少なく、 ^{116}Cd と ^{122}Te 、 ^{124}Te による干渉が考えられる。Cd含有量が高い海産試料では ^{118}Sn への重なりがあり(魚肉粉末ではCd含有量が低いので無視できるが、カナダNRCのLobster Hepatopancreas標準試料では顕著である)、生物試料中のTe濃度は低いので通常

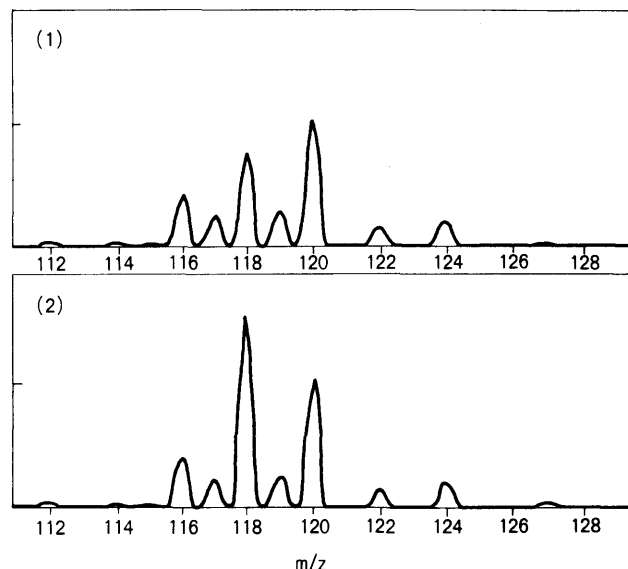


図3 魚肉粉末標準試料のICP-MSスペクトル

- (1) スパイク無添加
(2) ^{118}Sn スパイク添加

問題とならない。同位体希釈分析に用いた ^{118}Sn と ^{120}Sn への干渉は見られず、適切な選択と言える。

図3(2)に、魚肉粉末標準試料に ^{118}Sn 安定同位体を添加したICP-MSスペクトルを示す。 ^{118}Sn のピークのみが増加していることが容易にわかる。変化した同位体比 $^{118}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ を測定し、試料とスパイクの質量を(1)式に代入してスズの含有量を簡単に求めることができる(本法では検量線は必要ない)。表1に分析結果の一部を示す。スパイク添加量を変えて118/120比を約1.0, 1.25, 1.5(天然同位体比は0.743)とし、きわめて精密な分析値を得ることができた。したがって、分析が難しい微量スズについてさえ、本法を用いて試料の均質性を評価することができる。他の生物標準試料(NRC Lobster Hepatopancreas, NIST Citrus Leaves)中のスズの分析値も保証値と良く一致し、正確さも確かめられた。

「魚肉粉末」標準試料中のスズの保証値は、共同分析の結果に基づいて決定した。本法、還元気化原子吸光法、陰イオン交換一吸光光度法、中性子放射化分析法によるスズの分析値はよく一致し、保証値を $2.4 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ と定めた。なお、本標準試料中のトリブチルスズについては保証値 $1.3 \pm$

表1 同位体希釈/ICP-MSによる「魚肉粉末」標準試料中のスズの分析結果

サンプル	試料重量 (g)	^{118}Sn 添加量* (g)	$^{118}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ 測定値	スズ含有量 ($\mu\text{g/g}$)
I-A	0.36334	0.05086	1.030	2.34
I-B	0.36850	0.10206	1.322	2.35
I-C	0.40501	0.15309	1.530	2.37
				av. 2.35 ± 0.02

* 0.01448 $\mu\text{mol/g}$

0.1 $\mu\text{g/g}$, トリフェニルスズについては参考値6.3 $\mu\text{g/g}$ が定められている。有機スズ分析の詳細については、文献⁶⁾を参照されたい。

4. おわりに

ICP-MSを用いた同位体希釈質量分析法について、その原理と標準試料中のスズの定量を紹介した。本法の特長は、(1) もっとも正確な分析法であり、検量線を必要とせず、サンプルとスパイクの秤(ひょう)量及び同位体比の測定だけで分析値が求められる。

(2) 質量分析計を用いるので、高感度かつ高精度である。

(3) 多重スパイクによる多元素同時分析が可能である。

(4) 生物試料中のCd, Cr, Mo, Ni, Sb, Snなどの、微量かつ分析が難しい元素の正確な定量ができる。

などであり、すでに述べた制約はあるものの、応用分野は今後大きく広がると期待される。

さて、同位体希釈／ICP-MSは数多くの分析法の中でどのような位置を占めるのだろうか。図4に標準試料との関係で示す。現在の分析法の主流は機器分析法であり、高感度化、自動化、簡便化など大きな特長があり、今後とも大きく発展することは間違いのない。こうした機器分析法は、標準試料(物質)による校正を行って初めて分析値を得ることができる。それゆえ、多種多様の標準試料が必要とされており、今後とも標準試料への需要は高まる一方であろう。

図4に小さな円で示した基準分析法一同位体希釈質量分析法を代表とする一は今後どうなるであろうか。基準分析法はもっとも正確な分析法として、機器分析法を校正し、また標準試料の保証値決定に不可欠であり、極めて重要な使命を帯びている。しかし、こうした分析法を開発、維持していくためには、高価な装置や試薬類、クリーンルームなどの施設、優れた分析化学者、長年の経験が必要とするため、どの実験室でも行えるものではなく、世界的にも数か所に限られる。そして、この限られた研究室でさえ、さ

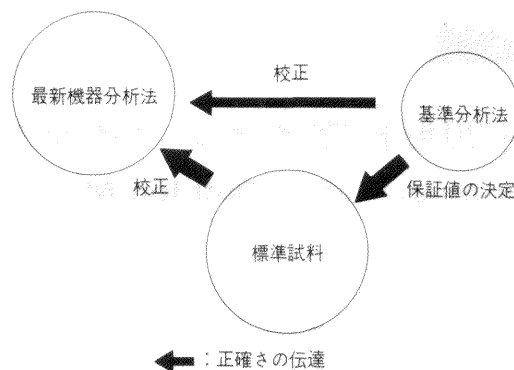


図4 基準分析法及び標準試料の役割

まざまな理由により、基準分析法を維持できなくなりつつあると筆者は危惧している。

正確さは化学分析の根幹にかかわることであり、基準分析法は常に開発、維持していかなければならない。幸いにして、ICP-MSを使った同位体希釈質量分析法は、比較的手軽に、多数の元素に対して、標準試料の保証値決定のために十分正確な分析値を与えてくれる。従来の表面電離型に加え、ICP-MSを積極的に活用した同位体希釈法を開発していくことが、基準分析法の維持と新しい標準試料の作製に大いに役立つと信じている。

参考文献

- 1) 室住正世：同位体希釈質量分析法，「環境分析の手法と評価」(木羽敏泰ら編)1981(東大出版会)
- 2) J.D.Fassett, P.J.Paulsen: Anal. Chem., **61**, 643 A(1989)
- 3) N.E.Holden, et al.: Pure Appl. Chem., **56**, 675(1984)
- 4) 松本 健, 外：分析化学, **31**, 141(1982)
- 5) K.Okamoto, K.Fuwa: Anal. Chem., **56**, 1758(1984)
- 6) K.Okamoto: ACS Symposium Series, **445**(1991)

Topics

日本分析化学会 第39年会開催さる



日本分析化学会第39年会在10月16日(火)～10月18日(木)の3日間、名古屋工業大学で開催されました。

参加登録者は1,630人、発表は学会受賞特別講演9件、一般講演506件、ポスターセッション57件、ワークショップが29件でした。今回のワークショップは時間(30分/件)に余裕を持たせ、各メーカーが自慢の技術を披露しました。

発表件数では液体クロマトグラフ関係が圧倒的に多く、ICP/原子吸光関係がこれに次いでいました。特異な発表では、CZE(Capillary Zone Electrophoresis)、MIP-MS(Microwave Induced Plasma-Mass Spectrometer)やPAS(Photo-Acoustic Spectrophotometer)が新技術として注目を集めていました。日立関係では話題のMIP-MS関連で3報発表しました。また、日立・中央研究所をはじめ、日立・那珂工場、茂原工場関係で合計12報の発

表がありました。年会恒例の受賞式典では、有効賞として日製産業の藤原 博氏、日立・那珂工場の杉浦良夫氏、吉岡重典氏、および日立計測器サービスの石黒誠三氏が受賞しました。

付設の展示会には、U-3500形自記分光光度計/L-6000シリーズ液体クロマトグラフほか各種光学装置を展示実演しました。

来年は第40回の記念年会のため、国際会議としてICAS'90(International Congress on Analytical Science)国際分析科学会議(普段は化学会議ですが来年にかぎり科学会議とする)が、千葉・幕張メッセで8月25日(日)～8月31日(土)の1週間にわたって開催の予定です。(神道千秋 記)

解 説

IMA-3000形日立イオンマイクロアナライザ

HITACH Model IMA-3000 Ion Micro Analyzer

広瀬 博* 岩本 寛* 有馬 義雄*
 飛田一政** 問田 博* 田村一二三***
 (平成2年10月18日受理)

1. はじめに

イオンマイクロアナライザ(以下、IMAと略称する。)は、すべての元素が分析可能で、しかも感度が高いこと、微小部の分析ができることなどの特長を持っている。しかし、例えば半導体プロセスでの不良解析の分野で要求される最高感度はさらに高く、現装置のそれとの間に差があるのが現状である。特に深さ方向分析の感度向上(軽元素、質量干渉のある元素)と、より微小部でかつ絶縁物の高感度分析などが期待されている。

今回上記期待にこたえるべく日立IMA-3000形イオンマイクロアナライザを開発したので、その概要と特長などについて解説する。

2. IMA-3000の概要

IMA-3000の外観を図1に示す。この装置は本体、電源部、ディスプレイユニット、制御処理ユニットなどから構成されている。図2は本体イオン光学系を示し、この部分はトリプリーオン源、カラム系、制限視野レンズ系、質量分析部、トータルイオンモニタ(TIM)などから構成されており、イオン源部を除く全系は超高真空対応になっている。

この装置の特長は下記のとおりである。

- (1) ホローカソードイオン源、Csイオン源、サイドエントリー-LMIS(Gaイオン源)の3種のイオン源が真空を破らずに切替可能(トリプリーオン源)
 - (2) 超高真空排気システムの採用による分析精度の向上
 - (3) 制限視野法などの採用による高分解能深さ方向分析の精度向上
 - (4) TIMによる極表面、界面などでの変質層のリアルタイム補正と分析条件の設定・分析中の監視
- 以下、これらの特長について順次記す。

2. 1 トリプリーオン源

トリプリーオン源の配置は図2のとおりである。ホローカソードイオン源とCsイオン源は中心軸に対して、それぞれ20度傾斜した位置に配置されており、その切換は磁場の極性切換によって行われる。この磁場は偏向半径0.2 m、偏向角20度で、入出射面が平行であるため質量分散作用はあるが、収束作用はない。このため、イオンの収束は静電レンズにより行われ、分離アパーチャ上に収束される。磁場

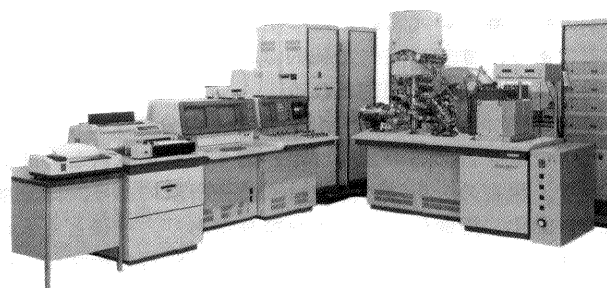


図1 IMA-3000形日立イオンマイクロアナライザ

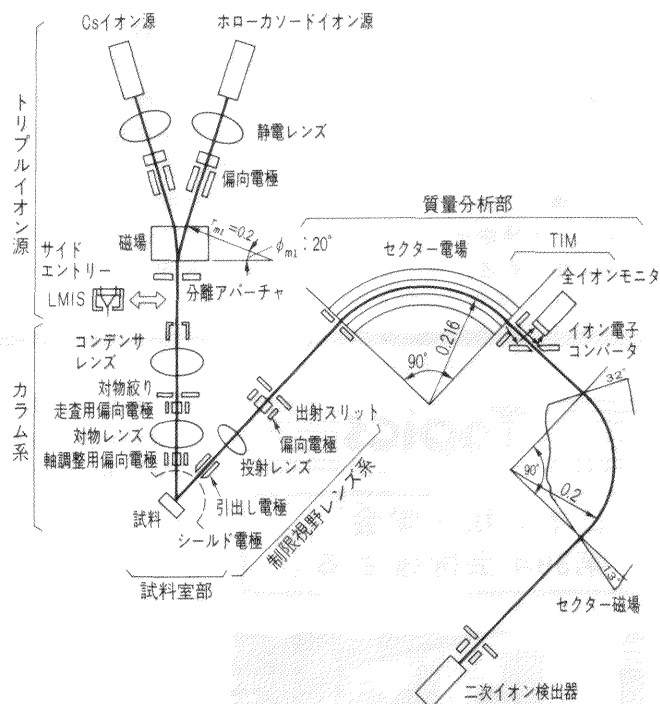


図2 IMA-3000 イオン光学系

への入射角の調整は偏向電極によって行うことができる。サイドエントリー-LMISは分離アパーチャ下部のイオン光学軸と直角方向から挿入する方式(サイドエントリー方式)で配置されており、ハンドルを回転してGaエミッタを抜き差しすることにより切り換えられる。このLMISは光学系が直

* 株式会社 日立製作所 那珂工場
 ** 日立那珂精器株式会社
 *** 日立計測エンジニアリング株式会社 工博

線配置であり、偏向収差がないこと、常温動作Gaエミッタを用いていることなどにより、収束性がよく、安定に動作することが特長である。

2. 2 超高真空排気システム

IMA-3000の真空排気システムを図3に示す。真空ポンプはガスが流入するイオン源部はターボ分子ポンプ(TMP1・TMP2)2段の差動排気、ガスが流入しないMS部はイオンポンプ(IP2・IP3)、試料室はこの中間でTMP(TMP4)とノーブルポンプ(NP)を用いている。試料室のTMPはタンデムTMP(TTMP)を使用し、超高真空に対応している。真空シールは、イオン源-カラム系はバイトンOリング、その他の部分はすべてメタルガスケットを用いており、ベーキングが可能である。特に、試料室はランプによるインナーベーキングが可能である。試料室内部の部品は、超高真空対応試料微動装置をはじめすべて高温脱ガス後組み立て装着されている。この結果、試料室で 7×10^{-8} Pa以下の圧力を保証している。

2. 3 高分解能深さ方向分析の精度向上

本節では高分解能深さ方向分析の問題点とIMA-3000での対策について記す。高分解能深さ方向分析の模式図を図4に示す。試料はSi中にPが打ち込まれたものを仮定する。この試料に一次イオンビームをX, Yに走査しながら照射すると掘られた穴の断面は底面と側面が現れ、底面は濃度が低く、側面の表層部にP濃度の非常に高い部分が現れる。試料からスパッタされた二次イオンを質量分析計でスペクトルを記録するとm/Z31には ^{31}P 、 ^{30}SiH 、 $^{29}\text{SiH}_2$ 、 $^{28}\text{SiH}_3$ が現れ、これらのイオンを分離するための分解能はそれぞれ

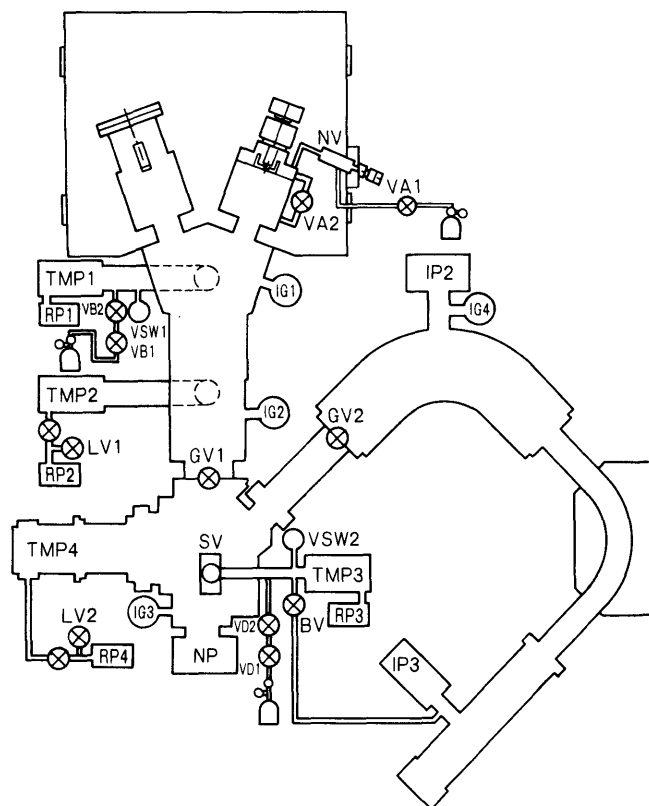


図3 真空排気システム

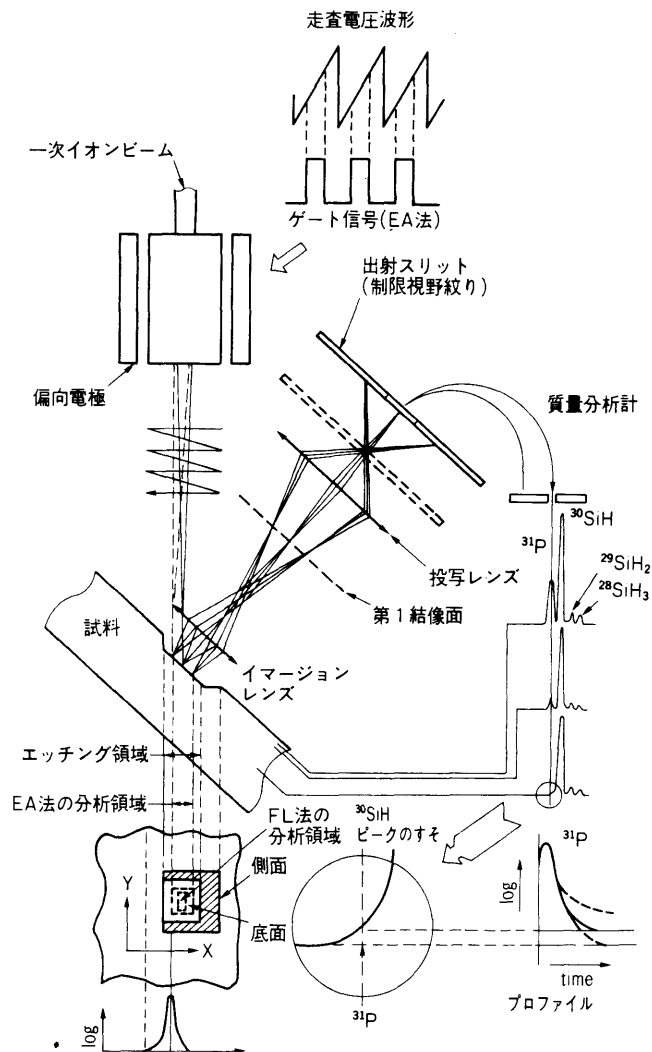


図4 高分解能深さ方向分析

4,000, 2,900, 3,800である。このスペクトルは同図に示したように表面層では ^{31}P が高く、しだいに ^{31}P はなくなるが、水素付加Siイオンは残る。この場合、 ^{31}P のピークの高さを縦軸に、横軸に時間(深さ)を記録したのが高分解能深さ方向プロファイルとなり、 ^{31}P のピーク値がより高く、ある時間経過後の値が小さいほど分析感度は高いと言える。実際の測定値は下記条件で制限されており、この制限をどう克服するかが問題である。

(1) 斜面部の濃度の濃い部分から ^{31}P が検出される。(エッジ効果)

(2) 質量分離不十分のため $^{30}\text{SiH}^+$ が検出される。

(3) 表層の ^{31}P が一次イオンによって打ち込まれたり、スパッタ後、落下や再付着した ^{31}P が検出される。

(1) のエッジ効果を除去するためにIMA-3000ではエレクトリックアパーチャ法(EA法)と制限視野法(FL法)を共用している¹⁾。この理由は、EA法だけでは、一次イオンビームの散乱などによる大きなすそ部からのバックグラウンドにより、エッジ効果が除去しきれないためである。

(2) の問題を解決するためには、質量分解能をよくすることと、水素付加イオン自体を減少させる方法が考えられる。IMA-3000では、前者に対しては、制限視野絞りによるY方

向物点幅の規制, 二次イオン加速電圧の1.5倍化(従来形式 IMA-3との比較)などを実施したことにより, 質量分析計の二次収差が少なくなり, ピークの切れがよかった。また, 質量分離過程での散乱を少なくするために, MS部の真空度を 10^{-7} Pa台と従来より一けた向上させた。後者に対しては一次イオンに水素化合物が混入することを避けるため, 一次イオン分離装置を標準としたこと, また, 試料室の真空度を約一けた向上させたことによって水素付加イオンの量は約一けた低下させることができた。

(3) の問題のうち, ノックオン効果により, 表層のPが打ち込まれる作用は現状装置設計上は避けられない現象である。この現象を計算によって補正する方法も試みられている²⁾が一般的には使われていないようである。一方, 再付着や落下を少なくすることは装置設計上重要な問題であり, IMA-3000ではスパッタ面のすぐ近くに電極などを配置しない構造と, 弱電場空間からの二次イオン引出しによってこの問題を解決している。

2. 4 トータルイオンモニタ(TIM)

IMA-3000のTIMは二次イオン像の観察, 制限視野条件や一次, 二次イオンの軸合わせの確認, 測定中の監視, 試料面の凸凹補正, 極表面や界面での異常現象の補正などに用いられる。特に, 上記異常現象の補正の精度を上げるため, 補正用のTIM信号は図5に示すように, 500 μ s周期で取り込まれ, 特定イオンとの取り込み時間差は225 μ sであり, おおむね同時取り込みとなるよう改良した。

このほか, TIMは次のような重要な機能を持っている。すなわち, TIMを用いて, 出射スリットの像をCRTの中央に設定すると, 制限視野条件の設定ばかりでなく, 装置内のイオン軌道(一次および二次)を一定にすることができ, この方法により, 深さ方向, その他の測定の再現性が大幅に改善された。

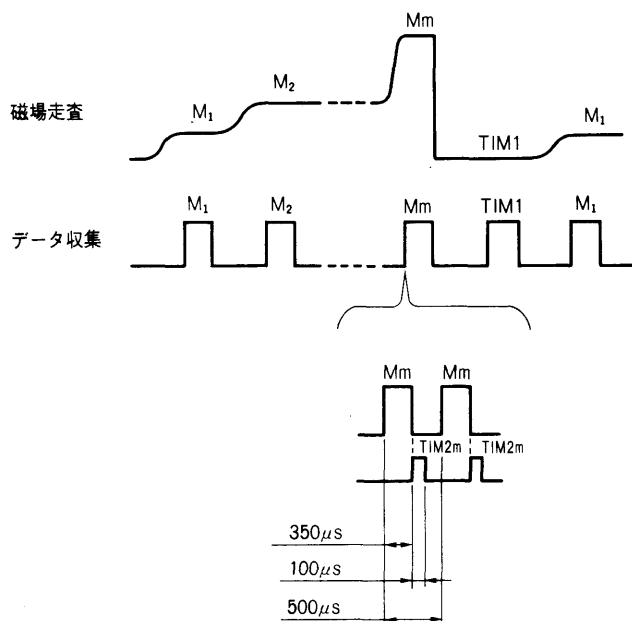


図5 MS, TIM信号のデータタイミング

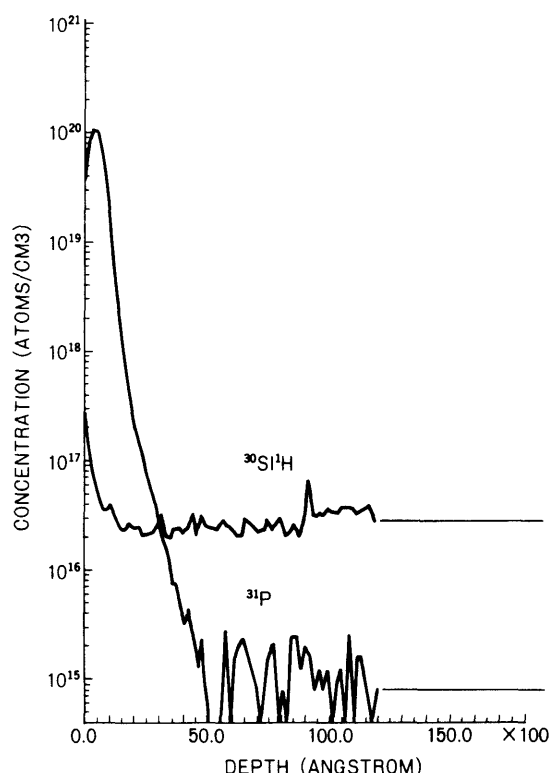


図6 Pをイオン注入したSiウェーハでのPの深さ方向濃度分布の測定例

(一次イオン種: Cs⁺, エネルギー: 17.5 keV)
(質量分解能: 4,000)

3. 測定例

シリコン中のリンの深さ方向濃度分布を測定した結果の一例を図6に示す。試料は50 kVで 1×10^{15} atoms/cm²だけリンイオンを注入したシリコンウェーハを用いた。一次イオンはCs, 13 kV, スポット径100 μ m, イオン電流0.3 μ Aである。一次イオン走査幅は350 μ m $\times$ 350 μ m, エレクトリックアパーチャ幅は110 μ m $\times$ 110 μ m, 制限視野絞りの幅は50 μ m $\times$ 200 μ mである。リンの検出限界として $\sim 10^{14}$ atoms/cm³台に入っていることがわかる。この値はバックグラウンドの差引きなどの補正(データ加工)は一切行っていない。

軽元素の代表である水素の深さ方向分布の測定例を図7に示す。試料は50 kVのエネルギーで 2.4×10^{15} atoms/cm²だけイオンを注入したシリコンウェーハを用いた。水素の深さ方向検出限界はこの場合, 5×10^{16} atoms/cm³である。

カーボンの深さ方向分析の一例を図8に示す。ここでは, プロファイルと同時にリストも示した。試料は80 kVのエネルギーで 1×10^{15} atoms/cm²のカーボンを打ち込んだシリコンウェーハを用いた。一次イオンは同様にCsを用いた。この場合検出限界は同図のリストから 2.4×10^{17} atoms/cm³である。

4. おわりに

IMAで再現性のよいデータを得ることは経験を要することであるが, IMA-3000のTIM法はこの助けになることを確信している。また高安定LMISは, 微小部の分析と観察に加

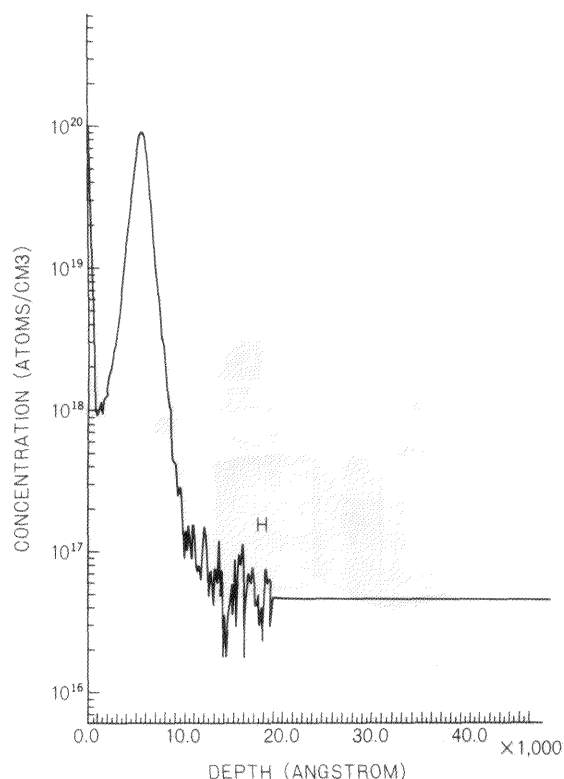


図7 水素をイオン注入したSiウェーハでのHの深さ方向分布測定例

一次イオン種：Cs, エネルギー：17.5 keV, ビーム電流：400 nA, ビーム径：100 μm , 走査範囲：350 μm $\times$ 350 μm , 制限視野絞り：200 μm $\times$ 200 μm , エレクトリックアパーチャ幅：110 μm $\times$ 110 μm

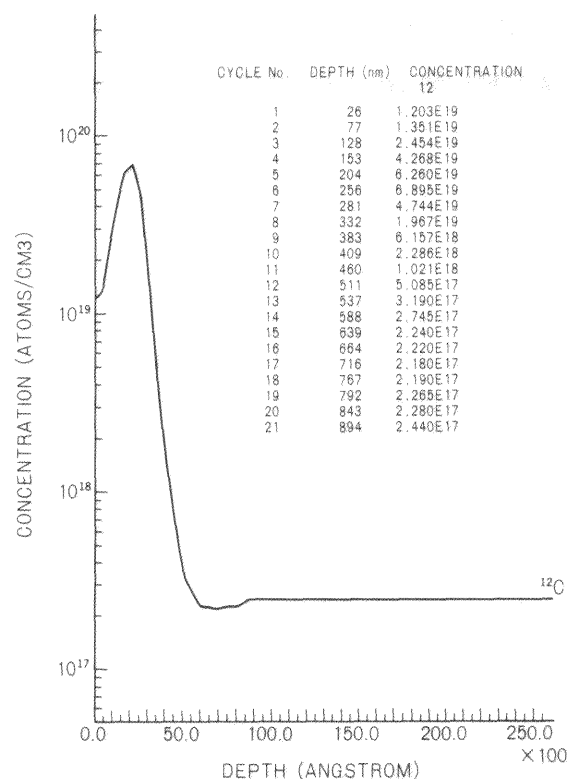


図8 Cイオン注入したSiウェーハでの深さ方向分布測定例

一次イオン種：Cs, エネルギー：17.5 keV, ビーム電流：300 nA, ビーム径：200 μm , 走査範囲：230 μm $\times$ 230 μm , 制限視野絞り：200 μm $\times$ 200 μm , エレクトリックアパーチャ幅：73 μm $\times$ 73 μm

えて、将来加工にも応用できると思われる。

最後に、このIMA-3000を用いて多くの研究成果が発表されることを期待する。

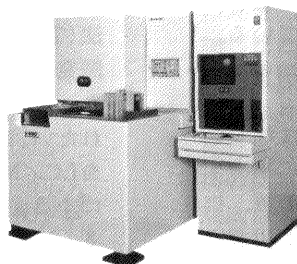
参考文献

- 1) 田村一二三, 池辺義紀, 住谷弘幸, 問田 博, 岩本 寛, 広瀬 博, および志知広康：HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, **33**, 3073~3077(1990)
- 2) 三谷英介：質量分析, **32**, No. 4, 297~300(1983)

製品紹介

S-6180形 日立半導体測長用 走査電子顕微鏡を発売

半導体デバイスは、パターン寸法のサブ μm 化が進んでいます。微細化と並行して、ウェーハ寸法においては大口



径化が進行中であり、8インチの導入が活発化しつつあります。当社では既に、8インチウェーハ対応のULSI外観寸法評価装置として「S-7080形」を発売し、主として研究・開発ラインで使用されてきました。

量産ラインにおいて6インチ対応として従来より好評を得ている「S-6100形」の基本機能をそのまま継承しつつ、今回、8インチ対応の「半導体測長用走査電子顕微鏡 S-6180形」を発売致しました。

<特長>

1. 8インチウェーハ対応
2. 8 nmの高い分解能により64 MビットDRAMクラスデバイスにも対応。
3. インライン評価のための「TVスキャン静止画像方式」「ミニマムドーズシステム」等を装備。
4. S-6100形の基本方式を継承したプログラム体系。 (古屋寿宏 記)

M-1000形日立LC/MS分析計

HITACHI Model M-1000 LC/MS Spectrometer

加藤 義昭* 中島 文彦* 三村 忠男* 富岡 勝* 秋葉 学*
松村 和美* 加山 文規** 高橋 利明** 沼尻 陽子**

(平成 2 年 10 月 16 日受理)

1. はじめに

液体クロマトグラフ直結質量分析計(以下、LC/MSと略す。)の出現により、GC/MSでは化学修飾なしで分離分析することができなかった数多くの化合物の測定が可能となった。LCの卓越した分離能力とMSが与える豊富な構造情報を結び付けることにより、生体成分、医薬、農業、工業材料など広範な混合試料を迅速に測定が可能となった。このLC/MSでは、未知成分のマスペクトルを単に得るだけでなく、(未知)成分特有のマスピークのイオン電流値をモニターすることで、LC単独で分離できない成分を高感度に分離定量することが可能となる。日立製作所はLCとMSの結合の利点に注目し、大気圧化学イオン化(APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization)LC/MSインタフェースを1986年発表し、以来APCIの改良、応用面の拡大などを進めてきた。今回LC/MSをより身近で簡便に使用してもらうため、小形のM-1000形LC/MS装置を発表した。さらに、ペプチド、タンパクなど生体高分子を測定可能なエレクトロスプレー イオン化(ESI: Electrospray Ionization)を開発した。ここにM-1000形LC/MSの概略とAPCI、ESIなどの応用例などを紹介する。

2. 装置構成

M-1000形LC/MSの外観(L-6000形LCポンプを付属させたとき)を図1に示す。装置は、分析部(同図左側ユニット)、制御データ処理部(同図右側ユニット)および排気系部から成っている。分析部は(1) LC、(2) LC/MSインタフェース、(3) 四重極マス(QMS)(4) 排気系部、(5) 電源などで構成される。制御データ処理部は(1) データ収集CPU、(2) MS制御CPU、(3) 中央処理CPU、(4) 外部メモリ、(5) キーボード、CRTなどで構成され、QMS、LC/MSインタフェースの制御、データ収集処理を行っている。排気系部はLC/MSインタフェースの差動排気系部を排気しているメカニカルブースタポンプおよび回転ポンプなどで構成されている。装置はコンパクトにまとめられており、3 m×3 mの室内に設置できるようになっている。

LC/MSインタフェースは、APCIが標準装着されている。ESIは特別付属品である。高質量領域を高感度に検出する高感度検出器、負イオン測定用の負イオン測定装置、排出する溶媒をトラップするコールドトラップなどが用意されている。

3. LCとMSの結合

LCはGCで測定困難な極性化合物、熱不安定化合物などに対し高い分離能力を持っている。しかし、構造に関する情

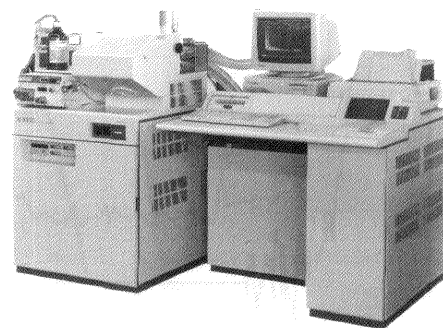


図1 M-1000形日立LC/MS分析計

報はほとんど与えてくれない。一方、MSは純品に対して分子量や構造情報などを正確に与えてくれる。しかし、混合物に対してはMSは無効となる。そのため、LCとMSを直接結び付ける試みが多くの研究者によってなされた¹⁾。LC/MSによって極性化合物を分離し、直ちに構造情報が入手できることになる。しかし、大気圧下で液体を扱う機器(LC)と高真空($\sim 10^{-5}$ Pa)で動作する機器(MS)を直接結び付けることは容易でなく、一般の分析機器としてLC/MSが市場に出現するのは1980年まで待たねばならなかった。この困難さは、液体が気体になると1,000倍に体積膨張し、MSの真空ポンプの能力を1,000倍上回ってしまうことによる。逆に言えばMSに導入できる液体の量は1分当たり μ l以下でなければMSの真空は保てないということである。そのため、特別なくふうを施したLC/MSインタフェースが提案された。しかし、現在までに安定性、操作性、応用面の広さなどから淘汰され数種類のインタフェースに絞り込まれてきた。それらは、(1) パーティカルビーム法(PB法)、(2) 連続フロー-FAB法(CFFまたはFRIT-FAB法)、(3) サーモスプレー法(TSP法)、(4) 大気圧化学イオン化法(APCI法)および最近開発され注目を浴びているエレクトロスプレー法(ESI法)である。(1)から(4)までのLC/MSについては成書²⁾を参考にされたい。日立製作所はもっぱら大気圧下でのイオン化(API)をLC/MSに用いることを試みてきた。これは以下の理由による。

3. 1 大気圧イオン化(API: Atmospheric Pressure Ionization)

—なぜ大気圧イオン化か—

はじめMSが高真空装置であるため、APIとMSの結合は「労多くして益なし」とか、「技術的には可能であるがコスト的に折り合わない」とか言われてきた。そのため、MSのイオン化は(高)真空の中で行うのが常識とされてきた。しかし、LCやSFC、CZEなど大気圧下で溶媒を取り扱う機器

* 株式会社 日立製作所 那珂工場

** 日立計測エンジニアリング 株式会社

が出現し、これをMSに結び付けようとする試みが行われると話は大きく変わることになる。真空中でのイオン化を前提とするなら、溶離液をMSに導入前に99.9%取り除く(スプリットなどもその一方法)が必要である。これは測定対象物質も1/1000になることを意味する。これは結果として感度が無くなったり、ダイナミックレンジが狭くなることになる。多少強引に多くの溶媒をMSに導入すると、装置は汚染され安定な測定はもはや望めなくなる。

イオン化を大気圧下で行うなら、この問題は解決する。大気圧下で生成したイオンは電界によって選択的に集められMSに導入されるのに対し、溶媒分子は大気圧下で簡単に棄てることができるからである。また、MS分析部は常に高い真空中に保つことができ安定な測定が可能となる。

3.2 大気圧化学イオン化(APCI)

図2にLC/APCI-MSの模式図を示す。LCから流出した溶離液は霧化器に達し、加熱噴霧される。生成した霧はミスト(気相と液相の混合状態)であるため、熱は気化熱に奪われ温度は沸点以上に上昇しない。針電極に印加された高電圧によるコロナ放電で、大量に存在する溶媒分子がイオン化される。大気圧下でさらに繰り返し生成したイオンと中性分子の衝突が行われる。溶質分子の気相での塩基性が高い場合は、溶媒イオンからプロトン(H^+)を引き抜きプロトン付加イオン $(M+H)^+$ を生成する。もし溶質分子の気相での酸性度が高い場合、プロトンを放出し、 $(M-H)^-$ を与える。このようにAPCIは気相での化学反応であり、極性の官能基を持つ化合物の分析に適している。この化学反応はソフトなイオン化であり、多くの場合 $(M+H)^+$ や $(M-H)^-$ イオンを与え分子量の情報を与えてくれる。大気圧下でのイオン分子反応によるイオン化効率は、通常のMSのイオン化であるエレクトロスプレーイオン化(EI)に比べて 10^3 から 10^4 位高いと報告されている。簡単には100%イオン化と考えてよい。

3.3 エレクトロスプレーイオン化(ESI)

APCIでは溶質分子は気相で溶媒イオンとの化学反応でイオン化される。測定対象物質の中には、より高極性またはイオン性の化合物がある。これらは、化学反応によるイオン化ではなく、直接気相へイオンを蒸発させる方法がFenn

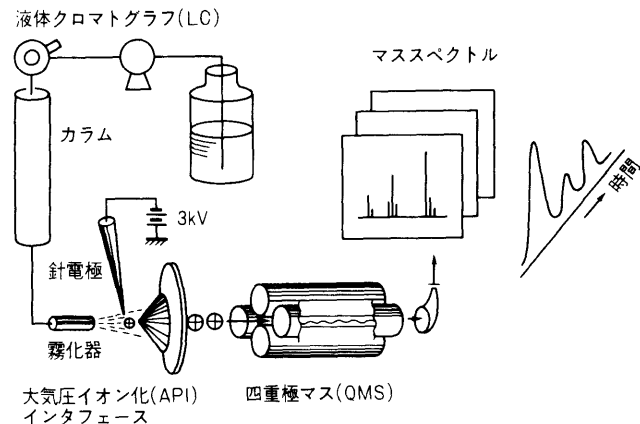
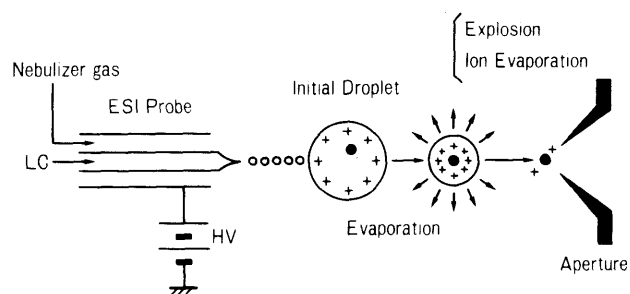


図2 LC/APCI-MSの模式図



Schematic of Ion Generation in Electrospray

図3 エレクトロスプレーイオン化(ESI)の動作模式図

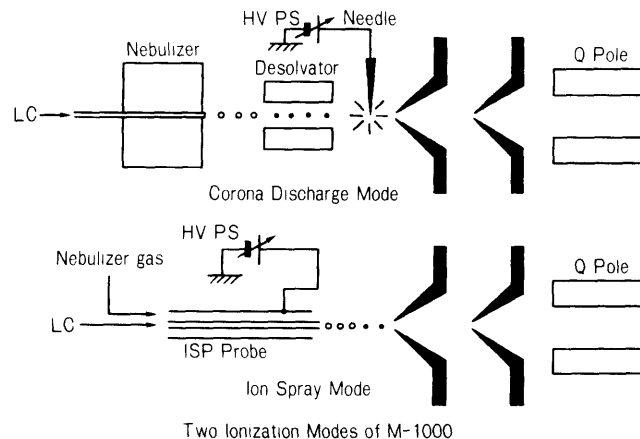


図4 M-1000における二つのAPI-APCIとESI

やHenionなどによって開発された^{1),3)}。これはESIと呼ばれ、強電界中に液体を噴霧すると液滴が帯電することを利用している。ESIの動作模式図を図3に示す。LCから溶離液をキャピラリーに送り込む。このキャピラリー先端と対向電極間には3~5 kVの電圧が印加されている。このキャピラリーと対向電極間は大気圧の状態である。キャピラリー先端から非常に小さな液滴が生成し、これら液滴には多くの正または負の電荷が帯電する。キャピラリー先端に正の高電圧を印加したときは正の電荷が、逆に負高電圧を印加したときは負の電荷が液滴に帯電する。液滴は大気中を対向電極のほうへ移動する。移動しながら液滴表面から溶媒が徐々に蒸発し液滴は小さくなっていく。液滴の電荷は電界の作内で表面に局在化している。液滴が小さくなり電荷の反発力が液体の表面張力を超えたとき(Rayleigh limit)液滴は爆発的に細分化する。このようにして液滴は小さくなり最終的に溶質分子に電荷が残る(イオン化)状態となる。すなわち、結果的に液相から気相へイオンが蒸発したことになる。噴霧する際、キャピラリーと同軸に窒素ガスを流すことによって、より多くの溶媒を霧化させることができる。これをPneumatically Assisted Electrospray Ionizationと呼んでいる。日立製作所でM-1000用に開発したESIはガスの助けを借りたESIで最大200 μ l/minの溶離液を噴霧できる。このESIの特徴は、イオン性や高極性の化合物を安定に

イオン蒸発させることができることである。さらに、ペプチドやアゾ染料など分子内に極性の基を多く持つ化合物の場合、多価イオンを与えることである。MSでは、イオンは質量 m で直接分離されるのではなく、質量対電荷比 m/z で分離される。例えば、質量500で電荷1のイオンは $m/z=500$ のところにもマスピークを与える。質量10,000の高分子も電荷がもし20価ならマスピークを $m/z=10,000/20=500$ のところにも与える。このように多価イオンの出現はMSの持つマスレンジを一気に拡大できることを意味する。ESIでは20価や30価のイオンも安定に生成することができ、今までまったく分析対象となっていなかったタンパク質まで応用範囲を拡大できた。磁場半径1mの磁場形MSでも質量5,000以上の測定はほとんどできなかったのに対し、小形QMSでもタンパク質が測定できることは革命的なことと言える。

APCIもESIもともに大気圧下で動作するイオン化である。M-1000形LC/MSはこれら両イオン源を簡単に切り換えて、目的に合わせ使用することができる。図4にM-1000形でのAPCIとESIの両モードを示す。

4. 応用例

4.1 APCIによる応用

(1) 水系溶媒移動相による測定(アミノ酸の測定)

APCIインタフェースは水100%の溶媒系でも分離分析が安定して行える。酢酸、ギ酸、トリフロロ酢酸などの添加も自由に行える。メタノール、アセトニトリルなどの混合も自由に行える。TSP法は酢酸アンモンの添加が必須である。TSP-Filament ON法では水、メタノール系の使用はフィラメントの酸化により急速な感度劣化を招く。またCFFAB(FRIT)は移動相にグリセロールの添加が必要で、LCとの対応が悪くなる。

アミノ酸の測定例を図5に示す。カラムはODS 4.6mm×150mmである。移動相は0.1%トリフロロ酢酸水溶液

85%, アセトニトリル15%の混合液である。流速は1ml/minである。Kynurenine, Tryptophanを分離し、それぞれの擬分子イオン(分子量+1)マスキログラムによって各ピークの同定が可能となっている。すなわち前のピークがKynurenine, 後のピークがTryptophanに対応する。

(2) 有機溶媒移動相による測定(ステロイドの測定)

有機溶媒100%の非イオン性の移動相でも、APCI法なら安定した分析が可能である。ヘキサン, THF, クロロホルムなど非極性溶媒系でも自由に測定が可能である。有機塩の有無は特にイオン化に影響はない。ステロイドの測定例を図6に示す。

ProgesteroneとTestosteroneの混合物を、シリカ順相カラムによって分離同定できている。移動相はn-ヘキサン, クロロホルム, THF, メタノール70:20:10:2の混合液である。擬分子イオン315, 289のマスキロにより前のピークがProgesterone, 後のピークがTestosteroneと同定された。

APCIはヘキサンなどの系にメタノール, エタノールなどプロトン供与体になる溶媒を1%程度混入すれば測定は十分に行える。CFFAB(FRIT)法はグリセロールの混入がこの系ではできないので、順相, GPCなどへの対応は不可能である。TSP法は有機溶媒の混入比率が60%を超えると急速に感度が低下すると言われている。また、有機塩の混入はこの順相系では不可能である。

マスマスクを図7に示す。溶媒などによるバックグラウンドピークはまったく見られない。

(3) バッファの利用

APCIはリン酸系や無機塩などの不揮発性のバッファを除き、広い範囲のバッファを利用することができる。一般にバッファとしては酢酸アンモン, ギ酸アンモン, トリフロロ酢酸アンモンなどと酸の緩衝溶液が広く利用されている。

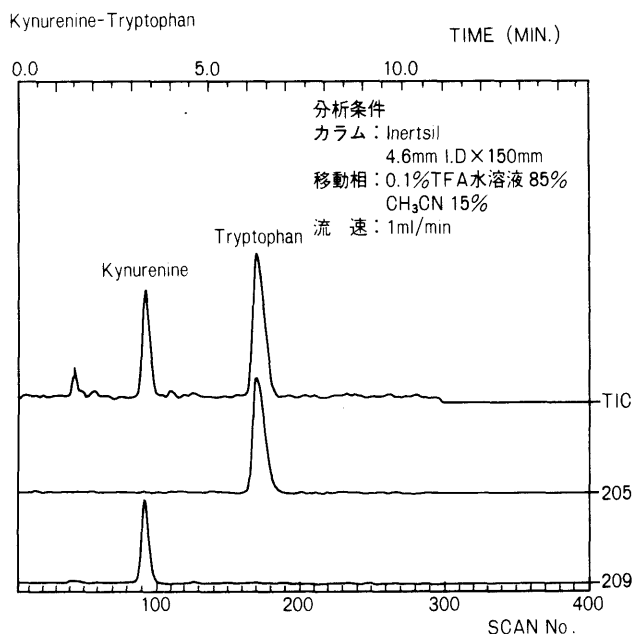


図5 水系溶媒移動相による測定 アミノ酸の測定

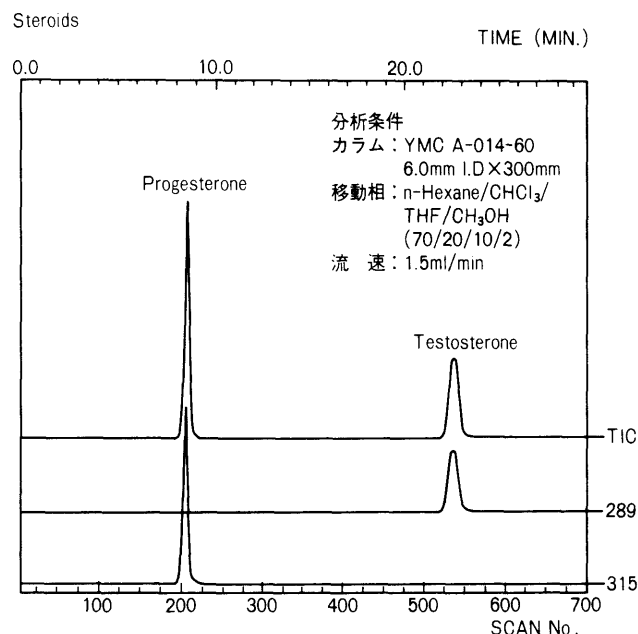


図6 有機溶媒移動相による測定 ステロイドの測定

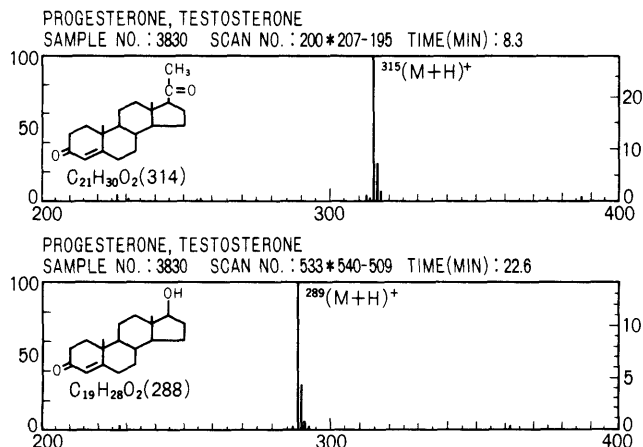


図7 Progesterone, TestosteroneのAPCIマスペクトル

溶質分子のプロトン親和性が大きい場合、擬分子イオンとして $(M+H)^+$ プロトン付加イオン、プロトン親和力が小さい場合は $(M+NH_4)^+$ アンモニウム付加イオンが得られる。胆汁酸の測定例を図8に示す。この場合、アンモニウム付加イオン(分子量+ $NH_4=M+18$)がよく出現するので、これを特定イオンとしたマスキングクロマトグラムによって各成分の同定が一時的に行えた。

Glycocholic acid (GC) およびCholic acid (C) のマスペクトルを図9に示す。

(4) グラジエント(界面活性剤)

LCでグラジエント測定は測定の短縮、成分ピークをシャープにする、ひいては検出感度を向上させる、分離状態を改良するなど好結果を引き出す手法となっている。しかし、LC/MSでは時々刻々溶媒の組成が変化することから厳しい測定となる。APCIは霧化器の温度のデータに及ぼす影響が著しく小さいため、広範な移動相の組成変化に対応する

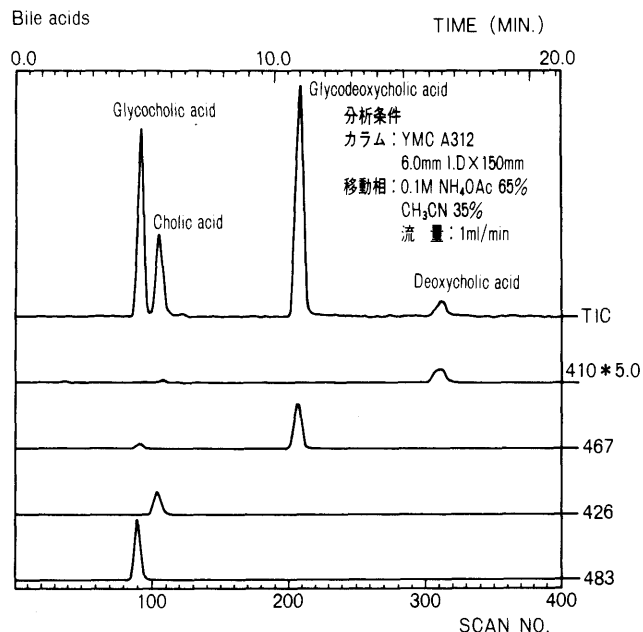


図8 バッファの利用 胆汁酸の測定

ことができる。TSP法は最適イオン化温度条件が $\pm 5^\circ C$ と狭いため、大幅な組成変化に対応できない。そのため、一般に大幅なグラジエントは不可能である。CFFAB(FRIT)法も移動相中に10~5%のグリセロールが混入されているため、大幅な有機溶媒に対応できない。また、スプリットが $\frac{1}{100}$ に設定されているため、スプリット比に影響を与えるようなグラジエントは不可能である。Triton X-100の測定例を図10に示す。カラムはODS 4 mm $\times$ 250 mmである。移動相はアセトニトリル/水, 60/40からアセトニトリル/水, 80/20までの20分のリニアグラジエントを行っている。流速は1 ml/minである。ポリエチレングライコールのユニットの大きいほうから小さいほうへ流出していることが明らかに判明できる。

この分析で得られたマスペクトルを図11に示す。高質量領域に $(M+H)^+$ イオン, m/z 233, 277は疎水性部分のフラグメントイオンである。

(5) 構造情報豊富なLC/MS

LC/APCI-MS装置はソフトなイオン化によって不安定な化合物も安定にイオン化できる。そのため分子イオンが感度よく出現する。分子量の情報が得られることはLC/MSの最大の利点であるが、あわせて構造情報もきわめて必要な情報である。LC/APCI-MSでは、通常分子量情報が得られるような条件で測定を行う。もし構造情報が必要ときは簡単に条件を変更し、フラグメントイオンの多いマスペクトルを得ることができる。これは具体的には、LC/APCI-MSで第1細孔と第2細孔間に印加するドリフト電圧を変化させることで分子イオンを強調したり、フラグメントイオンを強調したりすることができる。ドリフト空間での生成イオンの加速衝突の模式図を図12にドリフト電圧を変化させて得られたマスペクトルの例を図13に示す。試料はPhenylbutazoneである。上段のマスペクトルはドリフト電圧80 V, 下段は150 Vで得られたものである。上段では擬分子イオン m/z 309だけが出現している。一方、下段のマスペクトルでは、 m/z 120, 92, 77, 65の構造に関連するフラグメントイオンが出現している。

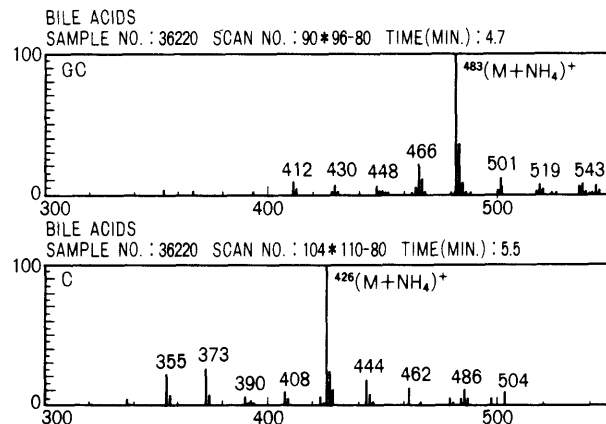


図9 GC, CのAPCIマスペクトル

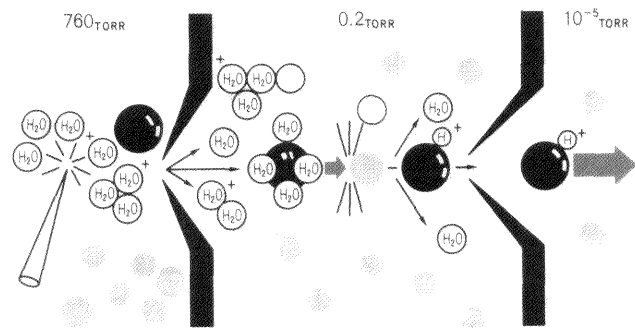
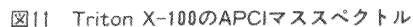


図12 ドリフト空間でのイオンの衝突解離

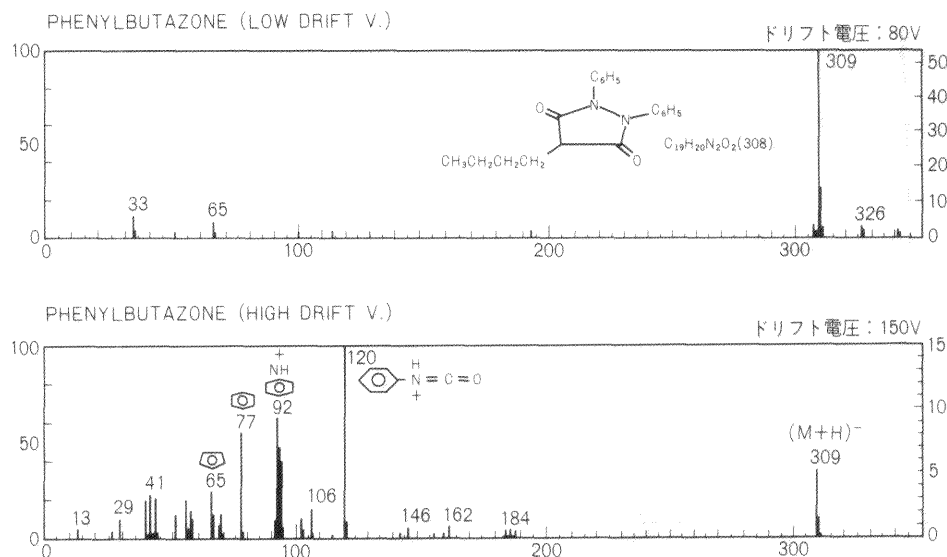


図13 ドリフト電圧を変化させたときのマススペクトル

4. 2 エレクトロスプレー・イオン(ESI)化の応用

4. 2. 1 ESI法によるタンパク質の測定

(1) 牛ヘモグロビンの測定

ヘモグロビンはほとんどすべての脊椎(せきつい)動物と多くの無脊椎動物の循環系に広く分布し、酸素の運搬にあたる呼吸色素である。2価の鉄状態で O_2 を可逆的に結合する。牛ヘモグロビン(分子量15,053) α -chainのESIマスペクトルを図14に示す。16価から22価までの多価イオンを明らかに与えている。

(2) 馬ミオグロビンの測定

ミオグロビンは、動物の筋肉組織内に存在し、酸素貯蔵体として機能している。哺乳(ほ)乳類のミオグロビンは153個のアミノ酸残基から成る1本のポリペプチドである。馬ミオグロビン(分子量16,950)のESIマスペクトルを図15に示す。17価から25価までの多価イオンを明らかに与えている。

る。

3. 2. 2 ESIによるペプチドの測定

(1) ダイノルフィン(1-13)の測定

ダイノルフィン(1-13)のESIマスペクトルを図16に示す。 m/z 802に2価、 m/z 535に3価、 m/z 402に4価のイオンが明りょうに出現している。

(2) パラチロイドホルモン

84個のアミノ酸残基から成るポリペプチドであり、血液カルシウム下降の刺激によって副甲状腺線から分泌され、生体内で血液カルシウム上昇の効果を発揮する。

図17に示す測定データは、N末端側の13から34までの22個のアミノ酸残基を含むポリペプチドで、分子量2,806.5の人のパラチロイドホルモンを測定したマスペクトルである。 m/z 937に3価、 m/z 703に4価のイオンピークがそれぞれ検出される。また、 m/z 937の3価のイオンピークの側には

HEMOGLOBIN
SAMPLE NO.: 746 SCAN NO.: 5*12 TIME (MIN): 0.7

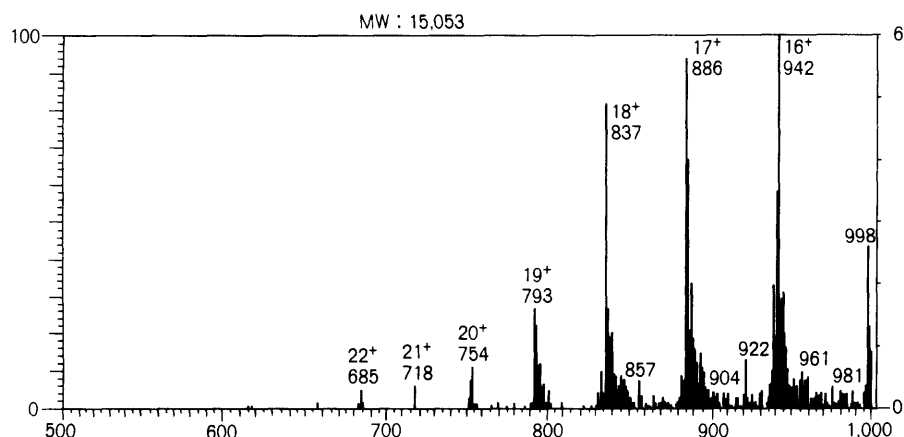


図14 牛ヘモグロビンのESIマスペクトル

MYOGLOBIN
SAMPLE NO.: 655 SCAN NO.: 4*35 TIME (MIN): 0.6

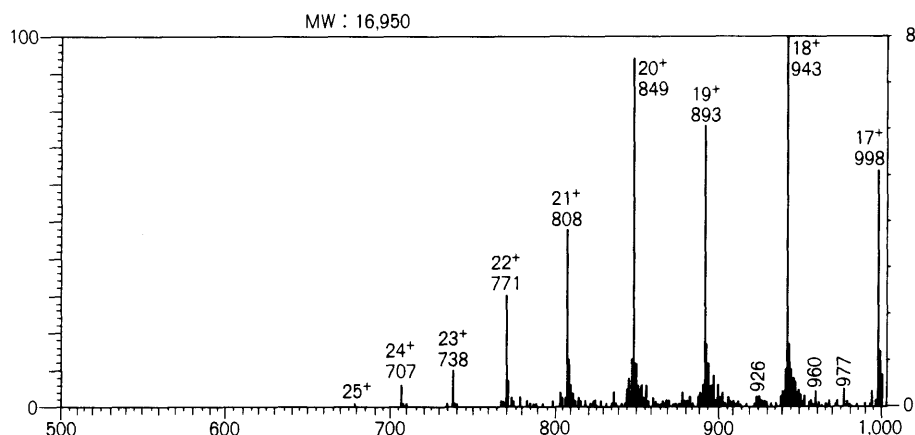


図15 馬ミオグロビンのESIマスペクトル

Dynorphin (1-13)

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Arg-Ile-Arg-Pro

-Lys-Leu-Lys

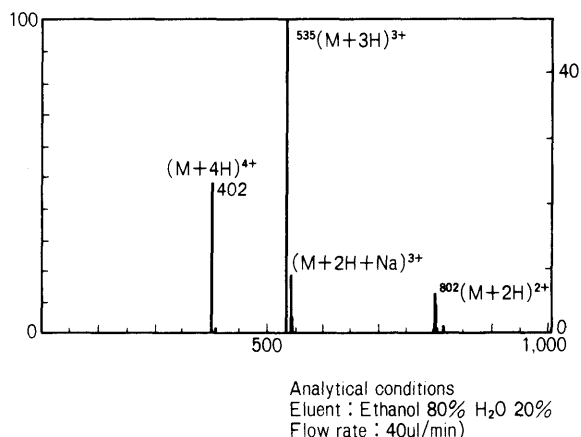
MW=1604.0 C₇₅H₁₂₆N₂₄O₁₅

図16 ダイノルフィン(1-13)のESIマスペクトル

Parathyroid Hormone (Human, 13-34)

Lys-His-Leu-Asn-Ser-Met-Glu-Arg-Val-Glu

-Trp-Leu-Arg-Lys-Lys-Leu-Gln-Asp-Val-His

-Asn-Phe

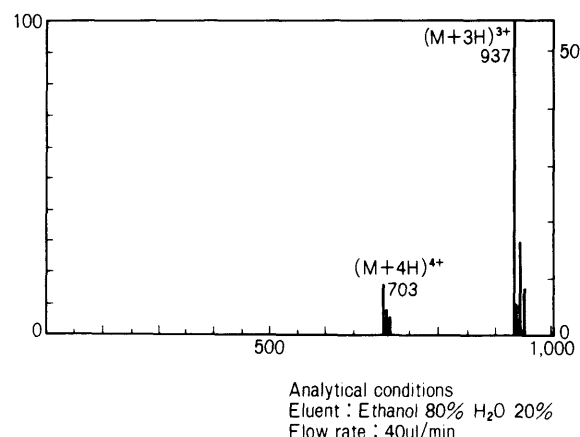
MW=2806.5 C₁₂₅H₁₉₉N₃₉O₃₃

図17 パラチロイドホルモンのESIマスペクトル

Naが付加したイオンピークも検出される。

3. 2. 3 生薬(アルカロイド)の測定

(1) ビンブラスチンの測定

ツルニチニチソウから抽出されたアルカロイドで、有糸分裂阻害剤である。細胞内微小管の形成を抑制する作用があるので、制がん剤や抗腫瘍(しゅよう)に使用される。図18にそのマスペクトルを示す。m/z811に1価のイオンピークがm/z406には2価のイオンが感度よく測定できる。

(2) ベルベリンの測定

メギの木部、キハダの樹皮に含まれるアルカロイドである。整腸剤として、また細菌性下痢、腸内異常発酵時に用いられる。苦味を呈する。

ESIマスペクトルを図19に示す。m/z336にカチオンピークが感度よく出現している。

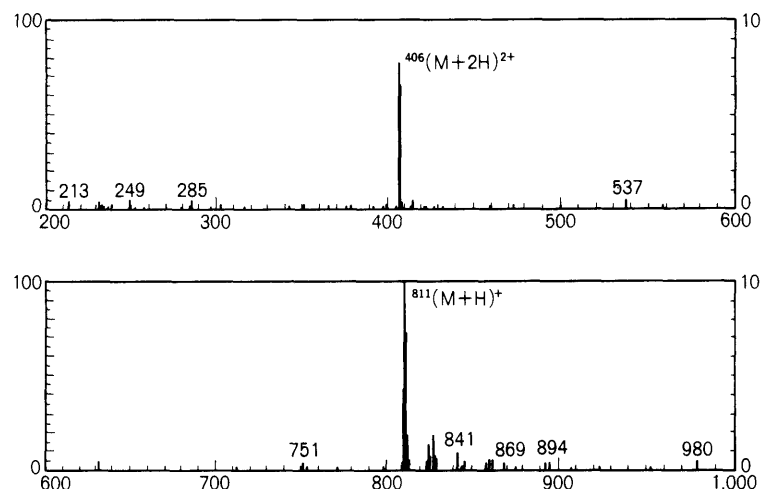


図18 ビンブラスチンのESIマスペクトル

(3) ツボクラリンクロライドの測定

竹筒クラレと称する植物エキスから得られるアルカロイドで、南米では矢毒として使用された。神経伝達物質であるアセチルコリンと競合的に受容体を奪い合うため、神経節接合部を遮断する。その結果、骨格筋の弛(し)緩を生じる。

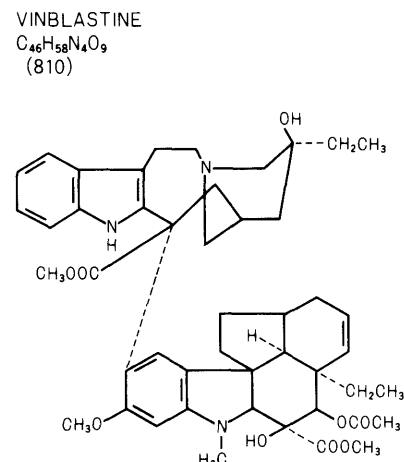
図20にそのマスペクトルを示す。m/z609はCl⁻とHClが解離した1価のイオンピークで、m/z305はCl⁻が二つ解離したイオンピークである。

3. 2. 4 抗生物質の測定

(1) ストレプトバリン-Cの測定

細菌のRNAポリメラーゼに直接作用し、RNA合成の開始反応を阻害する作用を持っている。

図21にそのマスペクトルを示す。m/z770はプロトンが



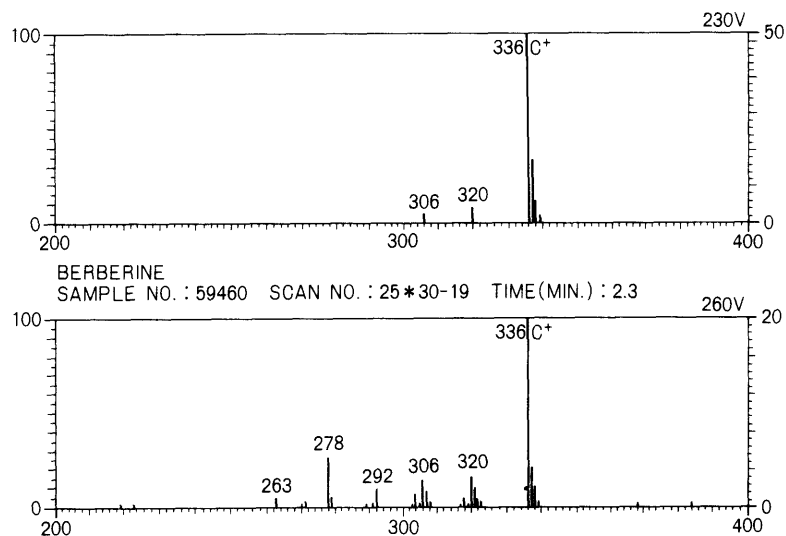


図19 ベルベリンのESIマススペクトル

Berberine
[C₂₀H₁₈NO₄]⁺
(336)

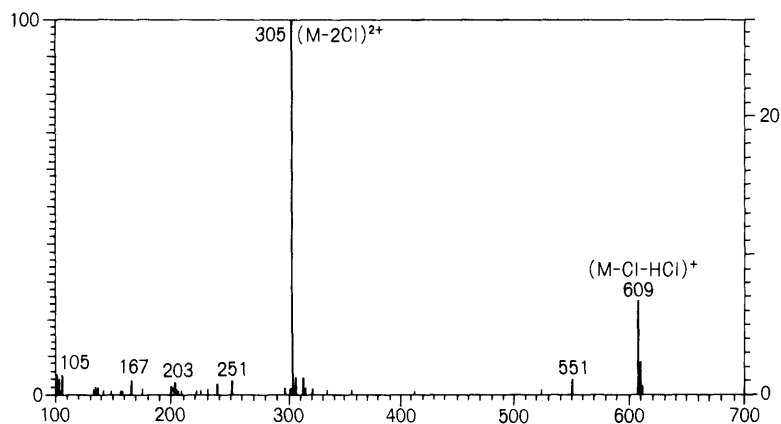
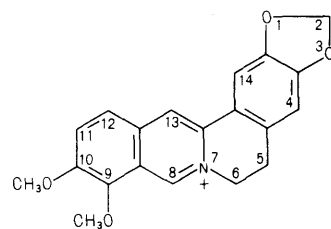


図20 ツボクラリンクロライドのESIマススペクトル

TUBOCURARINE CHLORIDE (ESI)
C₃₇H₄₂N₂O₆Cl₂
(680)

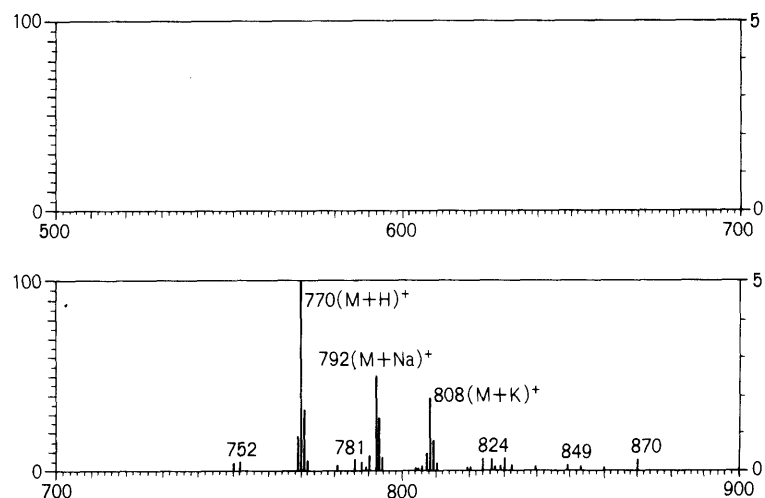
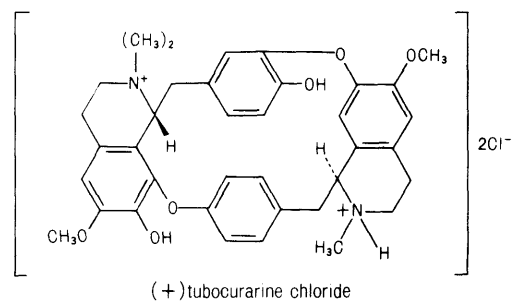
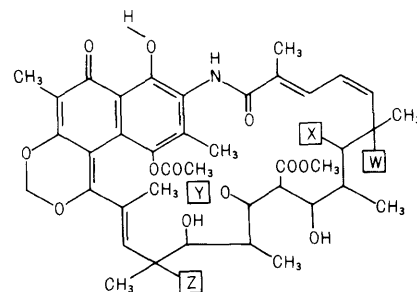


図21 ストレプトバリシン-CのESIマススペクトル

STREPTOVARICIN-C
C₄₀H₅₁NO₁₄
(769)



Streptovaricin C : W=H, X=OH, Y=H, Z=OH

1 個付加した 1 価のイオンピーク, m/z 792は Na^+ , m/z 808は K^+ がそれぞれ付加した 1 価のイオンピークである。

5. APCIとESIの特長

5. 1 APCIの特長

- (1) 低極性物質から高極性物質まで広い応用が可能
ステロイドや脂肪酸から糖まで測定対象
- (2) 化学反応を利用したイオン化
移動相溶媒を変えることにより新たな情報が得られる。
- (3) 移動相流量0.1 ml/minから 2 ml/minまで可
目的に応じ流量を設定可能
- (4) ソフトなイオン化
プロトン付加, 脱離イオンやアンモニア付加イオンが得られ分子量確認容易
- (5) 構造情報豊富
ドリフト電圧を高め, 衝突解離でフラグメントイオンを生成
- (6) イオン源, ポンプの汚染が少ない。

5. 2 ESIの特長

- (1) 高極性, イオン性物質の測定ができる。
ペプチド, タンパクなど生体関連物質からアゾ染料な工業材料まで
- (2) 多価イオンの生成
小形QMSでも10,000を超えるタンパクの測定が可能
- (3) バックグラウンドが小さい。
低質量領域まで測定ができる。SN比が良い。
- (4) 感度が高い。
pmolからfmolの測定が可能
- (5) 正イオン, 負イオンの生成
応用範囲が拡大

6. おわりに

M-1000形LC/MSはコンパクトな装置ながら, APCIにより低極性化合物から高極性化合物の測定まで, ESIにより高極性からイオン性の化合物の測定まで, 広範な測定を可能にした。ESIは特に今まで大形磁場形MSでも測定不可能であったタンパク質までも応用範囲に取り込むことができた最新のイオン化法である。APCIの応用範囲の広さ, 操作性の良さにESIの力が加わり, M-1000LC/MSは多くのLCの応用にこたえることができるものと確信する。

参考文献

- 1) E.C.Huang, T.Wachs, J.J.Conboy and J.D.Henion : Anal. Chem. 62(1990)713A
- 2) 土屋, 大橋, 上野: 質量分析法の新展開(東京化学同人)
- 3) M.Yamashita and J.B.Fenn : J.Phys. Chem. 88(1984)4451

本NEWS Vol.33 No.4『食品分析特集』に於いて, 下記の記事の後半部分を, 本号Vol.34 No.1(1991年1月発行)『環境分析特集』に掲載致しますとお約束致しましたが, 編集上の都合により, 次号, Vol.34 No.2(1991年3/4月号)に掲載致します。ご了承下さい。

記

酒の熟成——溶液物性研究からのアプローチ——……………赤星 亮一

日製産業株式會社

本社 電話 東京(03)3504-7211
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〉

すでに20年近く前になりますが, 公害問題のクロスアップと共に分析化学というものが社会性を帯び, 専門家以外の方々にも知られる存在となりました。昨今の環境問題は地球規模のものであり, 分析法も一層高度で複合的になっています。本特集号を担当して精度管理, 試料前処理など測定をとりまく研究が多面的に進行している様子をあらためて実感しました。トビックス欄では日立科学機器の新しい応用例を2件とりあげてみました。新製品, 学会・展示会活動だけでなく, ホットな情報を幅広くお届けしていく考えです。
(内野興一 記)

■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
テクノリサーチセンタ
〒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
科学機器営業本部 企画開発部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03)3504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03)3504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
JAN./FEB. 1991 VOL.34 NO.1

発行 平成3年1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)3214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社