

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

MAR./APR. 1991
VOL.34 NO.2

目次

ごあいさつ福田 健二- 1

報 文

酒の熟成(II)— 溶液物性研究からのアプローチ —…赤星 亮— 3

岩石のフーリエ変換マルチチャンネル顕微可視分光 …中嶋 悟- 8

日立F-3000形蛍光分光光度計を用いたDNAの高感度定量法 ……杉野 義信-15

キャピラリーガスクロマトグラフによる環気中有機溶剤の分析…堀家 徳士 岸本 里美 田口 豊郁-18

解 説

顕微分光光度計とその応用 ……松井 繁 御法川雅恵- 24

新製品紹介

日立エレクトロスプレイシステム - 2

P-7000形日立MIP-MS元素分析装置 - 7

日立分析情報ネットワークシステム-23

M-2500形日立二重収束質量分析計…-28

トピックス

セミコンジャパン/90開催さる…-17

第23回全日本科学機器展開催さる -17

第10回表面科学講演大会開催さる - 7

巻頭言

ごあいさつ

An Address

福田 健二*



日立製作所那珂工場が創立30周年を迎えるに当たり一言ごあいさつ申し上げます。昭和36年計測器の専門工場としてスタートして以来、私どもは電子顕微鏡、電磁分析装置、分光光度計、クロマトグラフを主に各種科学機器の開発、生産に従事してまいりましたが、現在多くの分野でご愛用いただき、微力ではありますがユーザー各位に貢献できますのも偏に各位のご指導、ご愛顧によるものと心から御礼申し上げます。

日立製作所が電子顕微鏡や光学装置の設計・製作を始めすでに50年あまりがたちます。10年ひと昔と言いますが、この間の科学技術の進歩は目覚ましいものがあります。また、これからの21世紀にどのような進歩、発展があるのか想像もつきません。

科学機器をお使いいただく分野も、ますます多岐にわたり、研究室で最先端の研究に従事される専門研究者の方々はもとより、生産ラインでのQAや病院検査センターでのルーチン分析にまで及ぶようになりました。このため、機器に要求される性能、機能も二極化してまいりました。

一つは「極限測定の追求」であります。より微細、より微量を測定したいという要望は際限がありません。今まで「観えなかったものが観える」、「測れなかったものが測れる」という未知への探究、新しい知識の発見に貢献できることはたいへんロマンに満ちた仕事であります。

もう一つは、ルーチン分析にフィットする「使い勝手の良さ」の追求であります。装置そのものの機能の向上はもとより、他機器とのシステム化、複合化や情報処理機器との組み合わせなどが必要になってまいります。また、装置の性能を100パーセント発揮させるためには、前処理技術を含む分析ソフトの充実も合わせて重要な技術であります。

私どもは、工場はもとより研究所とともに、これらの技術開発に取り組んでおりますが、ユーザ各位との共同開発、あるいはご支援をいただきながらいっそう充実したものになりたいと考えております。

那珂工場は、計測、分析、評価の基盤技術を駆使した製品、システムを通した科学技術や産業の進歩、人間の健康に貢献することを工場理念として仕事に専念いたしております。

'80年代はハイテクブームでありました。特にICを中心としたエレクトロニクスやバイオテクノロジー、新素材の3分野に力が注がれてまいりましたし、'90年代も引き続きこの分野の技術が発展していくものと思われます。

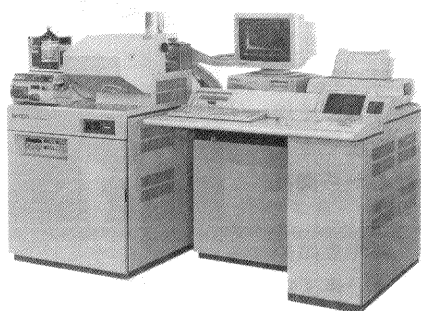
最近出版されました'90年版「科学技術白書」によりますと、「豊かな生活を創造する科学技術への期待」として健康

な身体、快適で安全な環境、人間活動の能力の拡大などがうたわれています。

私どもは、これらの分野に貢献するために工場、研究所を中心にハード、ソフトの新しい技術にチャレンジユーザー各位にご満足いただける製品の開発、生産にいつそう努力してまいります。それにも増して専門のユーザー各位のニーズ、知識、技術が不可欠であり、従来以上に共同開発など共に仕事をさせていただく機会が増えるものと思われまので、今後とも何とぞご指導、ご支援を賜りますようお願い申し上げます。

新製品紹介

タンパク質をQMSで 測定 日立エレクトロスプレ ーシステム



日立エレクトロスプレシステムを装着した
M-1000形日立LC/MS分析計

このたび、ESI法(Electrospray Ionization法)を用いたLC-MS用インターフェースを開発し発表した。この手法は強電界中に液体を噴霧することにより液滴を帯電させ、イオン蒸発により試料をイオン化する方法である。

この手法の特徴は、イオン性や高極性の化合物を安定にイオン化させることが可能なことである。更にペプチドやアゾ染料など分子内に極性基を多くもつ化合物の場合、多価イオンを与えることである。30価や40価のイオンも安定に生成することができ、今まで全く分析の対象となっていなかったタンパク質など応用範囲を拡大することができる。磁場半径が1 m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ようになった。

図1にその測定例を示す。この酵素は、解糖系に関与しているためエネルギーを必要とする筋肉中に多く存在するタンパク質の1つであるが、その分子量は35,700であり、36価から46価まで感度よく測定が可能である。又、これらのマスピークの電価数はデータ処理装置により容易に求めることができる。更に各マスピークの値より算出される分子量の精度は0.02%以内であり、この値は、これまで用いられてきたSDSゲル電気泳動法と比較し、2桁以上の精度向上となる。この結果、ペプチド、タンパク質を構成するアミノ酸の組み替えや、酵素による消化結果等を容易に確認することが可能となった。(矢野 正義記)

GLYCERALDEHYDE-3-PHOSPHATE DEHYDROGENASE
SAMPLE NO.: 749 SCAN NO.: 4*18 TIME(MIN): 0.6

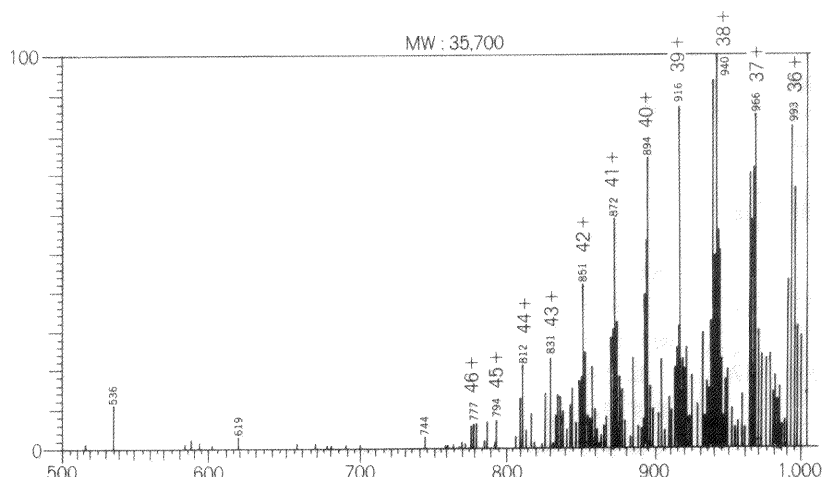


図1 筋肉に含まれるタンパク質の測定例
(グリセルアルデヒド-3ホスフェート-デヒドロゲナーゼ)

報 文

酒の熟成(II)

——溶液物性研究からのアプローチ——

Flavor of Aged Spirits and their Physicochemical Characteristics II

赤星 亮一*

(平成 2 年 6 月 11 日受理)

6. DSCサーモグラムによる融解熱の研究²⁴⁾

本研究では前述の貯蔵年数の異なる蒸留酒の試料、著者研究室で28年間秘蔵のエタノール水溶液の融解熱と熟成度の関係を調べた。融解熱の測定に用いた熱分析装置は精工舎製SSC-560S型示差走査熱量計で、当時はまだ新しい機種装置であった。熱分析条件は、室温から0.5℃/minの速度で冷却し、-150℃で10分間保持した後、10℃/minの昇温速度で融解サーモグラムを測定した。DSCによる熱分析は凍結による溶液構造変化という視点では一種の破壊試験であるので、冷却速度、低温保持時間の設定はきわめてデリケートである。特に冷却速度は実際の実験に支障のない限り小さくすることが肝要である。また昇温速度も著者の研究の場合5℃/minから10℃/minが溶液の性質を解析するのに好適の条件であった。エタノール濃度0～100%の水溶液を前述の条件で熱分析すると、2つの吸熱ピークと1つの発熱ピークを持つ融解サーモグラムが得られた。すなわち、-18℃付近にピーク1(吸熱)、-64.5℃付近にピーク2(吸熱)、-84.5℃付近にピーク3(発熱)がそれぞれ出現した。

(1) エタノール水溶液の融解サーモグラム

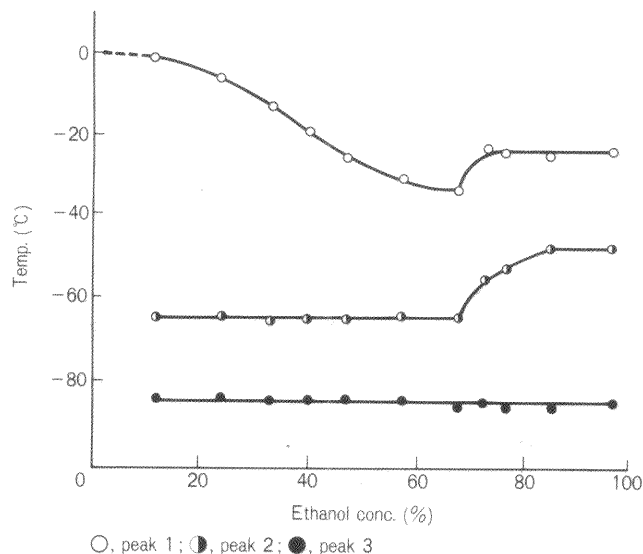


図10 エタノール水溶液のD.S.C.サーモグラムにおける吸熱および発熱ピークの出現温度

DSCサーモグラム上の各ピークの出現温度を図10に示した。この実験で得られたピークは、立上がりプロードであるので出現温度はすべてピークトップを用いて示した。

次に各ピークから熱量値を算出した。図11(A)にピーク1から算出した熱量値とエタノール濃度の関係を示した。この熱量値はエタノール濃度34%および70%以上のところで屈曲点が認められた。エタノール濃度70%以上では、このピーク部の熱量値は1 cal/g以下となり、きわめて微小であった。エタノール濃度0%に外挿すると79.6 cal/gとなり、水の融解熱と一致した。図11(B)は、ピーク2から算出した熱量値とエタノール濃度の関係を示したものである。この熱量値は、エタノール濃度34%および72.8%で極大となり、極大の値は7.1 cal/gである。またエタノール濃度67.5%では極小となり、その値は1.4 cal/gであった。このようにピーク2つの熱量値は2つの極大値と1つの極小値をもち、エタノール濃度によって大きく変化している。図11(C)にピーク3の熱量値とエタノール濃度の関係を示す。ピーク3は発熱ピークであるので、熱量はマイナスの記号で表示した。ピーク3の熱量値はエタノール濃度40%において-3.8 cal/gで発熱量の値は最大を示した。このピーク3はその出現が終了する-66℃まで昇温したあと再び試料を冷却し、その後昇温した場合には出現しないことから、再結晶による発熱ピークと推定される。

(2) 熟成蒸留酒の融解サーモグラム

長年月貯蔵熟成したブランデー、ウイスキー、28年貯蔵のエタノール水溶液の融解サーモグラムのピーク面積から求めたピーク1、ピーク2、ピーク3の熱量値と蒸留酒のエタノール濃度の関係を図12(A), (B), (C)に示した。これらの図中に示した実線は図12のエタノール水溶液の融解サーモグラム熱量値曲線の一部を挿入したものである。図12に見るように、蒸留酒のピーク1の熱量値は実線上にあり、調製して間もないエタノール水溶液の熱量値とほとんど同一である。これに比べピーク2では熟成した試料の熱量値が減少し、貯蔵年数の長いものほど融解熱が小さい。一方、ピーク3の再結晶化熱は熟成蒸留酒のほうがエタノール水溶液よりも発熱量が小さい。そして、貯蔵期間の長いブランデーのグループの酒が、貯蔵期間が30年以下のウイスキーよりも値が小さい。ブランデーで年数の異なるもの、ウイスキーで年数の異なる試料間の差異はこの実験で

* 東洋大学 工学部 教授、工博

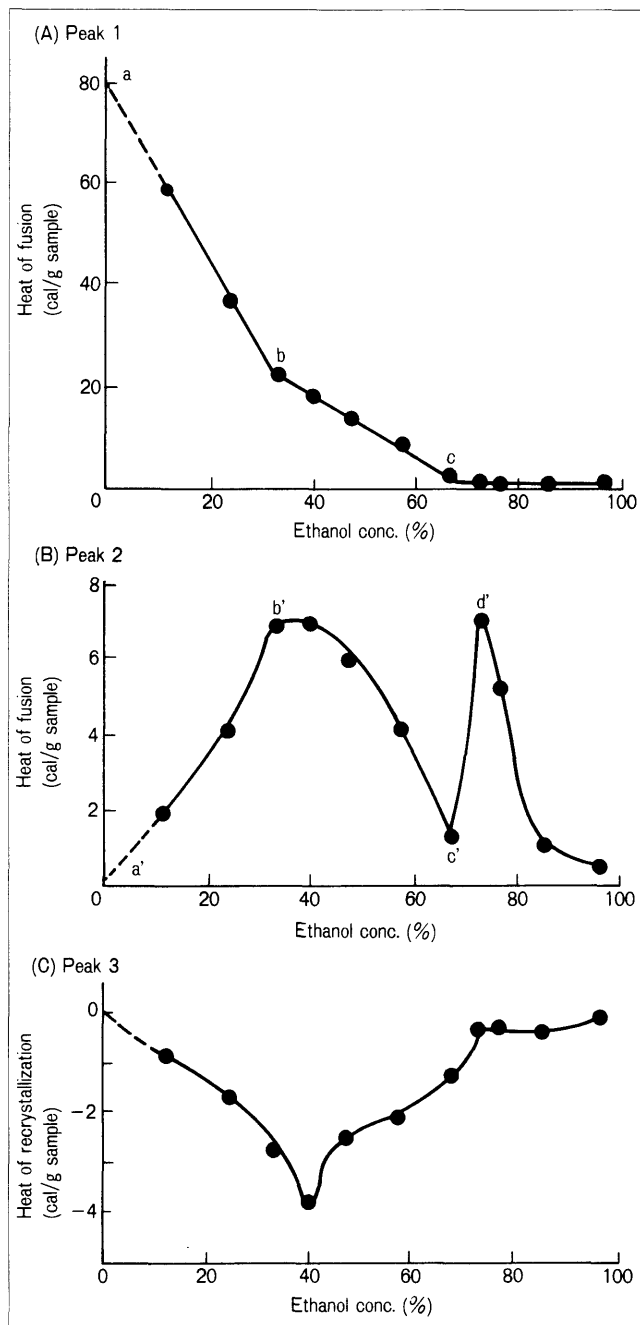


図11 エタノール水溶液のDSCサーモグラム熱量値
(ピーク1～3)

は認められなかった。(注：著者が最新新しいDSC装置を用い、30年もの、60年もの、100年ものというきわめて古いコニャックについて実験を行ったところ、ピーク3の発熱の熱量値が年代の古いものほど小さくなっていることが明らかとなった)。

(3) エタノール水溶液DSCサーモグラムの考察

図11(A)のa～b間の直線で示されるピーク1の熱量値は、エタノール水溶液から析出した氷を融解するのに必要な熱量(吸熱)から、融けた水がエタノールに溶解する際に必要な溶解熱を差し引いた熱量と考えることができる。この領域の水は、エタノール分子との相互作用が弱い水分子で自由

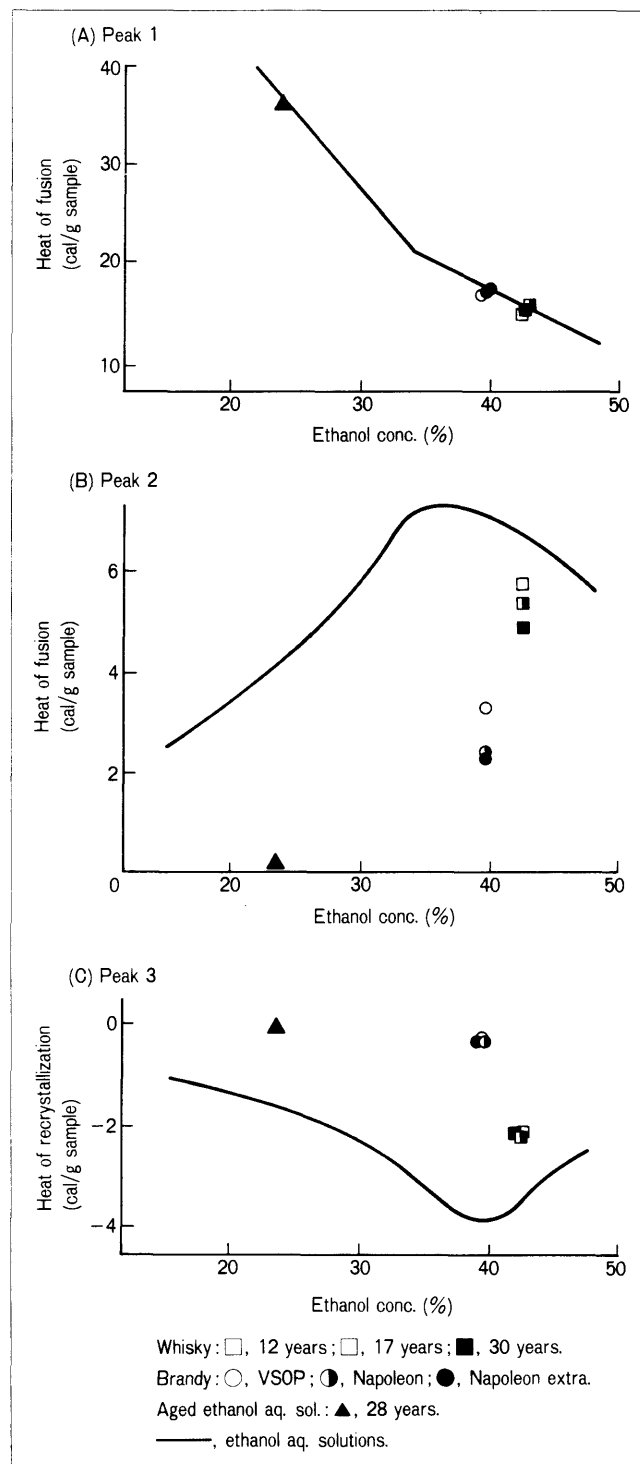


図12 熟成蒸留酒のDSCサーモグラム熱量値
(ピーク1～3)

水に近い性質のものと考えられる。これらは、エタノールの融解熱に関与するピーク2からも示唆することができる。同図(B)のa'～b'間で示されるピーク2の熱量値はエタノール濃度とともに増加しているが、この領域のピーク2の面積からエタノール1 g当たりの融解熱を求めると、エタノール濃度11.9 %では22.1 cal/g, 24.2 %で22.4 cal/g, 33.3 %

で25.0 cal/gとなり、エタノールの融解熱24.9 cal/gよりやや小さい。しかし、その数値は純粋なエタノールの融解熱に近似しており、これらの結果はa'～b'間領域でエタノールと水分子の相互作用の弱いところを示している。図11(A)のb～c間の直線で示されるピーク1の熱量値は、エタノール分子に強く束縛された水の融解熱と考えることができる。すなわち、食品などの結合水に相当する性質の水と考えることができる。一方、エタノールの融解熱に関与するピーク2の面積から求めた試料の融解熱b'～c'区間を眺めてみると、エタノール濃度の増加とともにその融解熱は減少する。本来ならばエタノール濃度の増加とともに、その融解熱は増大するはずであるが、実験結果の示すとおり、エタノール濃度の34 %から徐々に融解熱は減少し67.5 %に至ると1.4 cal/gの小さな値となった。これは、エタノール分子が水分子によって強く束縛され安定な液体構造を形成しているためと考えられる。すなわち、水～エタノール分子間の相互の束縛が強くなるにつれて、この2成分系液体はより低いエネルギー状態(固体に近い凝集状態)になるため、凝固する際放出する熱量は小さなものとなる。換言すれば少量の熱量で融解して固体から液体になると言える。試料のエタノール濃度が増加しc'点(70 %)を越えると、再び急激にピーク2の融解熱は増大した。これはエタノール分子が増加し、一方水分子が減少するので、水分子に束縛されないエタノール分子が生成したためと考えられる。さらに試料中のエタノールが増加しd'点(72.8 %)を越えるとピーク2の融解熱は激減して微少(1 cal/g)以下となった。水の融解に関するピーク1の融解熱もc点(70 %)以上の領域ではきわめて微少であった。これらの結果は、高濃度のエタノール水溶液は、低温では粘性の高いガラス状態になるため結晶することができず、その凝固熱(融解熱)はきわめて小さなものになったと考えてよい。このようなエタノール濃度の高いガラス状態では、エタノール網目構造中に水分子が取り込まれ、石英ガラス類似の構造と考えられている²⁵⁾。次に発熱ピーク3は前述のとおり昇温のプロセスで再結晶化が起こることに由来する。すなわち、ある速度以上で試料を冷却した場合、ガラス状態の中に取り残されて凍結することのできなかった水やエタノールが、昇温のプロセスで運動が自由となり結晶するための発熱と考えられる。冷却速度を遅くすると、このピークは小さくなる。また後述するように、古い蒸留酒ほどピーク3の発熱量が少ない。

(4) 蒸留酒の融解サーモグラムに及ぼす微量成分の影響

一般に蒸留酒は熟成過程において、種々の微量成分が増加してゆくことが報告されている¹⁾。熟成試料の融解熱減少が、これら微量成分の影響によるものかどうか検討を行った。エタノール濃度40 %のエタノール水溶液中に、熟成蒸留酒中の主要微量成分である酸、エステル、アルデヒド、フーゼル油、樽(たる)材浸出物を種々の量添加しその影響を調べた。エステル、アルデヒド、フーゼル油は蒸留酒に含有される濃度範囲においては、ピークの出現温度、熱量値ともにその影響はほとんど認められなかった。

酸および樽材浸出分はピーク2、ピーク3の熱量値を減少させるが熟成に伴う熱量値の減少はこれらの影響よりもはるかに大きいものであった。図13は、エタノール濃度40 %

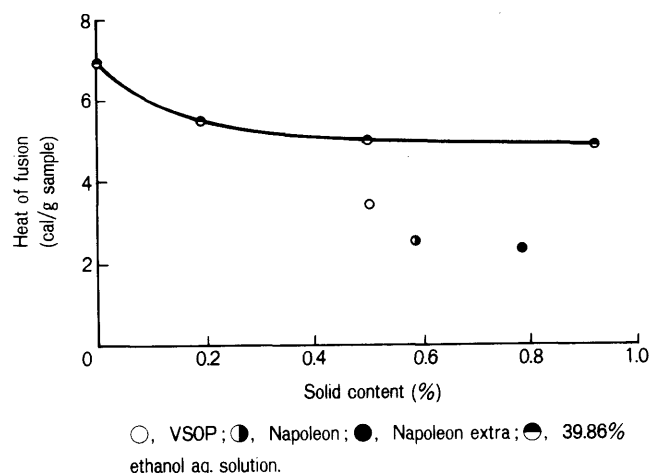


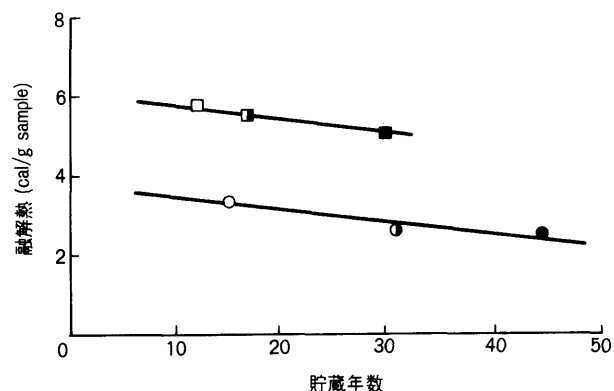
図13 熟成ブランデーの融解熱（ピーク2）に及ぼす樽材浸出物の影響

の熟成ブランデーのピーク2の熱量値を、樽材浸出物濃度0～0.92 %の40 %エタノール水溶液のピーク2熱量値にプロットして、両者の関係を比較したものである。

(5) 熟成蒸留酒DSCサーモグラムの考察

この実験に用いたブランデー試料のエタノール濃度はいずれも39.6～39.9 %, ウイスキー試料は42.6～42.9 %でそれぞれほぼ同一である。これら試料のピーク2の熱量値と貯蔵年数の関係をプロットしたものが図14である。同図に見るように、ピーク2のエタノールの融解熱の熱量値が貯蔵年数とともに減少している。また注目すべきことは図12(B), (C)に示したごとく、貯蔵28年の23.88 %エタノール水溶液のピーク2の熱量値は0.1 cal/g, ピーク3の発熱の熱量値は0で認められなかった。これらの実験結果は、熟成した蒸留酒やエタノール水溶液では、エタノール分子の多くが束縛されていることを示しており、固体に近い凝集状態に移行し安定な液体構造が形成されていると考えられる。

エタノール水溶液、蒸留酒の凝固、融解は低温で生ずるので、このDSCサーモグラム測定によって得られた熱量値



Whisky: □, 12 years; ■, 17 years; ■, 30 years. Brandy: ○, VSOP; ●, Napoleon; ●, Napoleon extra.

図14 熟成蒸留酒の融解熱（ピーク2）

から、常温の液体構造を論じるのは適当でないかもしれない。しかし、固体から液体への相変化に必要なエネルギーが異なるという事実は注目すべき事柄である。ウイスキーやコニャック、ブランデーの融解熱量値(DSCサーモグラムピーク2の熱量値)が貯蔵熟成に伴って減少する事実は、それだけ固体に近い性質の液体に変化してゆくと考えざるを得ない。この研究から得られた実験の結果は、熟成に伴う蒸留酒の香味円熟を説明するのに格好のものである。

7. 熟成蒸留酒の蒸発熱に関する研究²⁵⁾

著者研究室で開発した精密蒸発熱量計¹⁰⁾を用い種々の濃度のエタノール水溶液、および熟成蒸留酒の蒸発熱の測定を行った。蒸発熱の測定は一般的にはなるべく狭い温度領域の2点の温度をとり、この2つの温度における蒸気圧測定を行い、クラウジウス-クラペイロンの式を用いて算出するのが通例である。この方法では温度変化により蒸発熱の熱量値が異なる物質、温度の変化で水素結合の割合が変化する溶液については正確な熱量値を求めることができない。著者らは断熱した精密空気恒温槽(34℃)に試料蒸発管をセットした。蒸発管中に熱容量の小さな温度センサが挿入され、底部に一定微小電流を流すためのマイクロヒータが固定され、また攪拌(かくはん)のためにマグネットの廻転子が入れてあり、これを外部から駆動して液体を攪拌することができる。この蒸発管は外部の減圧系の恒圧装置に恒温部を通じて連結され、コックを開くと減圧となり試料の蒸発が行われる。蒸発に伴って液温が低下すると、センサの検知により、リレーが働きマイクロヒータに電流が流れ、試料の温度を恒温(34℃±0.01℃)に保持して蒸発させる装置である。蒸発した試料量を求め、GLC分析で蒸発試料の成分分析を行った。マイクロヒータに流れた電流は積算装置で計測し、これから試料の蒸発熱の値を求めることができる。図15は熟成蒸留酒およびエタノール水溶液の蒸発熱を示したものである。エタノール水溶液の蒸発熱は水およびエタノールの蒸発熱と加成性が成立せず、エタノール濃度16~18%のところと70%近傍に2つの極大点があり、35~45%のところは谷間を形成している。前述のDSCサー

モグラムと興味ある対象である。

ブランデーやウイスキーの蒸発熱の値は、当然この2つの極大ピークに挟まれた谷あいにはプロットされるが、古い年代ものの蒸留酒ほど蒸発熱の値が増大し、エタノールが蒸発しにくくなっている。

8. おわりに

1986年秋、筆者はコニャックのヘネシー本社から招かれて同社を訪問した。酒の熟成研究に関する筆者の研究論文を調べ強い興味を抱いたヘネシー社との交流がこの招請となった。ヘネシー社には酒齢200年に及ぶ古酒があり、貯蔵樽数70万樽、さすが世界一のコニャックメーカーである(図16、図17)。日本で30年ものという、たいへんな年代ものとして珍重されるがここでは若いほうである。貯蔵年数0~40年の酒の眠る熟成庫では、多数の樽がリフトで10段ぐらいの高さに積み上げられており、樽を透して頭がくらくらするほどアルコールの蒸気が立ち上っている。その蒸発熱のためか庫内は意外と涼しい。この蒸散する酒精が「天使のわけまえ」とのことである。ところが60~200年の古酒が眠る熟成庫では、酒精の香気はほとんど感じられなかつ

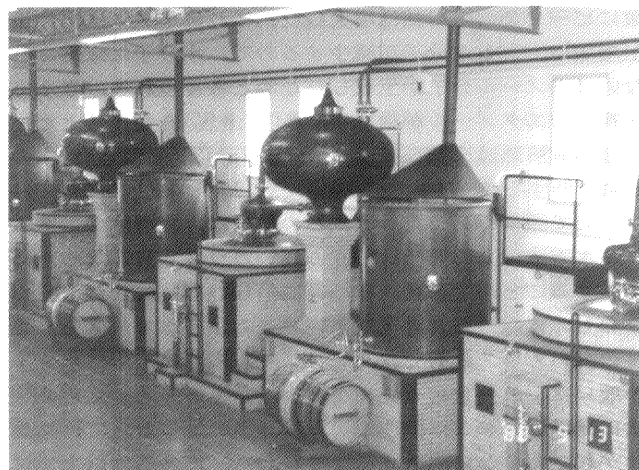


図16 ヘネシー社蒸留所 アランビック蒸留釜

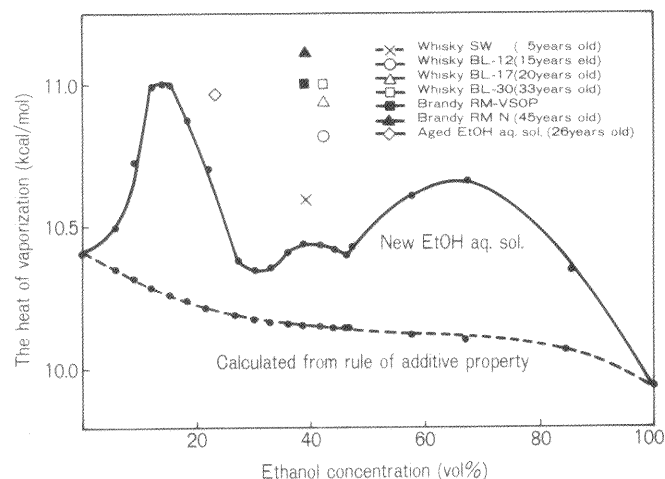


図15 熟成蒸留酒およびエタノール水溶液の蒸発熱



図17 ヘネシー社 170年熟成コニャックの眠る古い酒樽

た。80年もの、150年ものを試飲してみると、アルコールの刺激が舌に感じられない円熟、芳醇の香味である。「あなたの研究論文に書いてあることを私たちはいつもここで経験しているのです。」とコメイユ研究所長が古いコニャックのアルコール蒸気圧の低いこと、琥珀(こはく)の宝石とでもいふべきこの不思議な液体の性質を実感を込めて語られた。同社からは0～150年の暦年コニャックが研究試料として提供され、私たちの研究室で溶液物性、香料化学、生化学の分野から種々研究を行っている。本稿で述べた研究も一段と進展し、興味ある事実が解明されている。ヘネシー社の

了承を得て発表したいと考えている。私たちにとって期待されるのは「時」に代わって熟成を早める科学技術である。それは、酒の自然熟成の本質を見きわめ、その摂理に従ってこそ可能であろう。

参考文献

- 24) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **59**, 1, 1985
- 25) 安積 宏: 「量子化学」, 培風館, 1970, P.274
- 26) 赤星亮一, 堀家静子, 大熊広一: ASC/CSJ Chemical Congress(1979)

Topics

第10回表面科学 講演大会開催さる



東京港区芝の機械振興会館で、12月3日～5日にわたって「第10回表面科学講演大会」が開催された。今回は、「超薄膜」に関するシンポジウムを含めて百数十件の研究成果が、三つの会場に分れて発表された。シンポジウムでは、エレクトロニクスからみた原子系および分子系超薄膜技術のうち、特に配列・制御技術およびデバイス化への可能性について、2件の特別講演を含めて5件の発表があった。発表内容から、超薄膜関連のエレクトロニクスへの実用化も間近に迫った感がある。

一般講演は、表面分析、微粒子、薄膜、表面機械効果、表面物理、表面科学、表面処理、高分子、酸化物超伝導体および表面・界面の11のセッションに分かれ、約400人の参加を得て、それぞれのセッションで活発かつ高度な討論が展開された。本学会の分析関連トピックスとしては、前記の超薄膜の評価以外に、二次イオン質量分析法(SIMS)による半導体材料の定量評価、走査型トンネル顕微鏡(STM)による半

導体、および有機超伝導体の表面観察への応用があげられる。

日本表面科学会では、創立10周年の記念事業の一つとして、昨年度から表面科学の研究に特に顕著な貢献をした論文に対して、論文賞を授与する制度を設けた。今回は、二つの論文が受賞対象となったが、分析評価分野では、日立グループとして、池辺、田村(日立計測エンジニアリング株式会社)および岩本、間田(日立製作所 那珂工場)による「EBIC現象を利用した絶縁物分析とその応用」が受賞し、受賞式(写真)が盛大に行われ、多数の会員から祝福を受けた。(田村一二三 記)

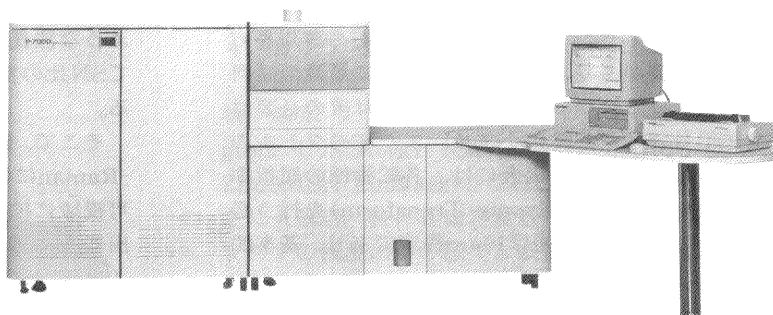
新製品紹介

窒素プラズマを イオン源に採用 P-7000形 日立MIP-MS 元素分析装置

このたび日立製作所は、窒素ガスをを用いたMIP(マイクロ波プラズマ)をイオン源とし、MS(質量分析器)を検出器とするP-7000形MIP-MS元素分析装置を開発した。半導体などのエレクトロニクス分野を中心に、極低濃度の不純物元素が製品の歩留り・性能を左右することは珍しくない。このため、高感度でかつ多元素を短時間に測定することが必要となる。P-7000形は、従来法であるICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)では測定できなかった元素も高感度測定できる、新世代のプラズマ質量分析法である。このMIP-MSの主な特長は次のとおりである。

- (1) 多くの元素について、 $\text{ppt}(=10^{-12} \text{ g/ml})$ レベルの検出限界が得られる。
- (2) 同時に多元素が分析できる。
- (3) ICP-MSで、ArH, Ar, ArC, ArO, ArCl, Ar₂の妨害を受けるK, Ca, Fe, As, Seも高感度で測定できる。
- (4) ICP-MSに比べ、ガスのランニングコストが $\frac{1}{10}$ に低減できる。

(古賀正太佳 記)



P-7000形 日立MIP-MS元素分析装置

岩石のフーリエ変換マルチチャンネル顕微可視分光

Fourier-Transform Multichannel Visible Microspectroscopy of Rocks

中嶋 悟*

(平成 2 年 12 月 3 日受理)

1. はじめに—地球構成物質のマイクロアナリシス

固体地球は岩石や堆積物でできており、その構成の基本単位は様々の鉱物である。これらの鉱物はケイ酸塩、酸化物、炭酸塩、磷酸塩等の一般的に数ミリメートルからサブミクロン粒子に至り、しかも、その内部でも組成や状態の不均一がある場合が多い。鉱物の化学組成の分析方法は、湿式分析からX線マイクロアナライザ(EPMA)へと進み、現在ではコンピュータ制御により、鉱物の非破壊元素分析が高速に行えるようになり、岩石の成因や履歴の推定の常用手段となっている。さらに最近では、2次イオン質量分析法(SIMS)による元素及び同位体の分析も地球科学的試料に威力を発揮しつつある¹⁾。

地球における物質の移動や濃集のダイナミズムを研究する際には、元素がある鉱物中に「どのくらい」存在するかのみならず、「どのように」存在するかを知ることも必要になってくる。固体の状態分析には、様々のマイクロビームアナリシスが応用されており、その多くは材料等の非破壊表面分析には適しているが(例えばX線光電子分光法)、鉱物の μm オーダーでの状態分析のできるものは少ない^{2),3)}。透過型分析電子顕微鏡に接続して用いる電子エネルギー損失分光計は、軽元素の情報のほか、様々の元素の状態分析が可能であり、我々もHitachi TEM H-800にGatan EELS 607を接続して状態分析を試みようとしているが、試料準備の困難さとあいまって簡単ではない。EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)は、特定元素周辺の原子、原子間距離、結合状態についての情報を与え、最近では放射光施設を用いた蛍光XAFSによって100 μm 領域程度の鉄の状態マップが得られるようになった⁴⁾。顕微ラマン分光法は、分子種、原子団の種類、結晶構造等の知見が得られ、空間分解能もミクロンオーダーであり、試料準備も比較的簡単である⁵⁾。しかし、これまでの回折格子型可視レーザーラマンでは、蛍光性物質では問題があり、また、最近のFT近赤外ラマンでも顕微鏡下でのエネルギー密度が高すぎる問題が残る。

筆者は、顕微赤外分光法を鉱物や天然有機物に適用しその分析手法を開発してきた^{6)~8)}。透過法では岩石の薄片をガラス板から外す必要があり、希望の波数領域に最適の試料の厚さを調整しなければならない。反射法ではその必要はないが、当然信号強度が非常に小さく、またスペクトルの解釈が難しく、特に定量する場合には、各鉱物種の屈折率を用いてKK変換(Kramers-Kronig Transform)を行う必要がある。さらに、空間分解能は10 μm 程度であり、基本的

には微量物質のキャラクタリゼーションは困難である。したがって、これらの最近の技術によっても、必ずしも自分の目的とする状態分析ができるとは限らない。そこで、筆者が考えたのは、基本にたちかえることであつた。

2. 鉱物の顕微可視・近赤外分光法

我々地球科学者は、これまで岩石の薄片(厚さ約30 μm)を光学顕微鏡下で観察し、鉱物の色とその多色性(Pleochroism)、屈折率を観察し、さらに偏光下での鉱物の複屈折(birefringence)による干涉色(interference color)や消光位(extinction position)を観察して、鉱物種を同定してきた⁹⁾。そこで筆者は、このような鉱物の可視光領域の光学的性質をより客観的に定量的に表現するためには、鉱物の顕微可視分光法を開発する必要があると考えた。

鉱物の顕微可視・近赤外分光法の起こりは、アメリカのR. G. Burnsが1964年頃に、2台の小型偏光顕微鏡(3軸ユニバーサルステージ付き)をCary14 spectrophotometerの試料室の光束部に取り付けて、400~2,500 nmの領域について、750 μm 以上の結晶の透過(吸収)スペクトルを、測定したことには始まる¹⁰⁾。彼はその後遷移金属を含む様々の鉱物の吸収スペクトルを測定し、結晶場理論からこれらを考察した^{11),12)}。その後、西独のK. LangerらがCarl Zeiss社の偏光顕微鏡をベースにして、Xe/Halogen lamp, glass prism double monochromator及びPhotocathode Multiplier/Pbs detectorを取り付け、227-2,500 nm(44,000-4,000 cm^{-1})領域で8 μm 程度の単結晶の吸収スペクトルをとることに成功した^{13),14)}。これが1985年頃Zeiss UMSPシリーズとして製品化された¹⁵⁾。類似のものとしてLeiz MPV 3, Olympus MMSP-TU, Nikon-Vickers M85a等がある。日本では、進野がNikonの偏光顕微鏡XTP-11に回折格子型分光器Nikon P250, 光電子増倍管, ロックインアンプNFLI-574等を組み合わせたものを自作し、10 μm 程度の微結晶の可視光吸収スペクトルを測定している^{16)~18)}。しかし、このような波長走査型の顕微可視分光計では、微小試料についてSN比の良いスペクトルを得るには時間と労力が必要である。

そこで、筆者はまず、最近発展が目覚ましいFT-IRやFT-Ramanに代表されるMickelson干涉計フーリエ変換方式を可視域に拡張したいと考えた。可視光の光源と半透鏡、検出器さえあれば、原理的にはフーリエ干涉可視分光ができるはずである¹⁹⁾。このことを考えていた1988年当時、それが可能なのはCanada Bomem社のDA 3 シリーズだけであつた。その理由は、Beam Splitterの交換の際の光学系の最適



* 日本原子力研究所 環境安全研究部 研究員、理博

化が通常のユーザには困難で、Bomem社はそれを自動化したDynamic Alignment方式を開発したからであった。Bomem社社長Buijsらは、Bomem DA 3 にtungsten-halogen lamp, deuterium lamp, optical filters, 及び silicon photodiode detectorsを用いて、222 nmまでのUV-VISスペクトルをとることに成功した²⁰⁾。そこで、筆者はこれを顕微鏡下で試みようと考えた。

筆者らは、Bomem DA 3 にSpectraTech IR-Plan顕微鏡を接続し、鉱物薄片の100 μ m領域までの顕微可視・近赤外・赤外スペクトル(20,000–700 cm^{-1})を取ることに成功した^{21),22)}。しかしながら、可視域のSN比は芳しくなく、550 nm以下の領域は上記の2つの光源の谷間にあたる。Silicon avalanche detectorを用いてみたりしたが、いかんせん顕微鏡IR-Planの多くのミラーと長い光学系により、100 μ m領域以下の測定はできなかった。可視域では、Cassegrainian mirrorはあまり良くないようである。したがって、またしても基本にたちかえて考えてみると、顕微可視分光においては、可視域に明るい通常の顕微鏡の直上に検出部を持つものが望ましい。

3. 日立顕微分光光度計U-6000

光学系のコンパクトな顕微分光計のためには、可動鏡をスキャンして時間的な光路差による干涉縞をつくるタイプの干涉計ではなくスキャンレス干涉計が望ましい。その方法としては、マルチチャンネル検出器を用いたフーリエ分光法が考えられ、干涉計と検出器には様々なものが提案されている^{23),24)}。Hitachi U-6000は世界で初めて可視域にこのフーリエ分光方式を採用した製品である²⁵⁾(図1)。U-6000の高感度タイプ(図2)は、Olympusの金属顕微鏡をベースにし、Collimating lens, Polarizer, Wollaston prism, Analyzer及びImaging lensからなるコンパクトな干涉計を顕微鏡の3眼鏡筒の上に持つ。この干涉計による空間的な光路差のために、ある波長範囲の光の各周波数成分の合成cos波が、空間的に干涉縞を作る。この干涉光信号の空間的強弱を光電面上に結像させ、Photocathode, Micro-Channel Plate, Phosphor screenからなるImage Intensifierで光量を約1,000倍にして、蛍光面に写す。これをOptical fiberで結合された1,024ビットSilicon Photodiode Array検出器で電気信号として取り込む。このInterferogram信号をフーリエ逆変換し個々の周波数成分の信号強度に分離し、通常の

Microscopic Fourier-Transform spectrophotometer
Hitachi Model U-6000

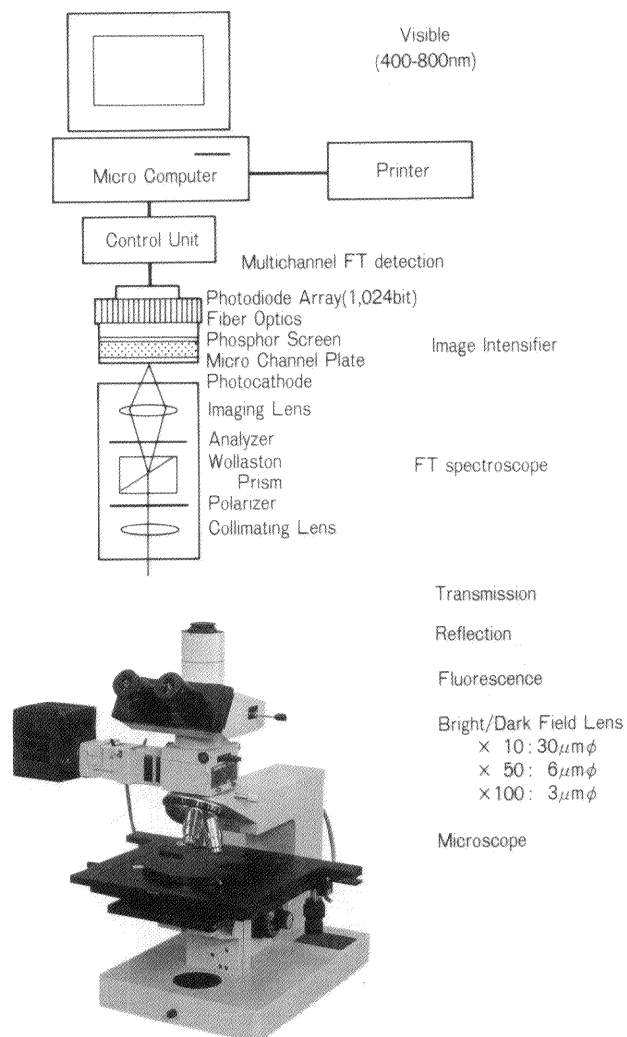


図2 日立 U-6000形高感度タイプ顕微分光光度計のシステム構成図

波長と強度のデータ列(スペクトル)を得る。この方法では対物レンズを選ぶことにより、視野の一部をマスクすることなく、最小3 μ m程度のスポット径で、光化学反応を起こすものや蛍光寿命のあるものについても全波長域を同時に迅速に測定することができる²⁶⁾。そこで、今回はU-6000によるフーリエ変換顕微可視分光法を岩石・鉱物に適用しその有効性を確認したので、その結果の一部を紹介する。

4. 含ウラン鉱物の透過スペクトルと蛍光スペクトル

最初に測定したのは、ウランを含有する2種の天然の鉱物：燐灰ウラン石 Autunite (Daybreak Mine, Washington, U.S.A.産) $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ とジルコン Zircon (Sri Lanka産) $[(\text{Zr}, \text{U})\text{SiO}_4]$ である。ジルコンは主に火成岩、特に花崗岩質岩石の副成分鉱物として産し、マグマの残液の中の様々な微量成分を取り込んだ鉱物の一つで、地下深く(主に、還元的な環境)のウランを主に4価として含んでいる。時に紫外線照射で弱い蛍光を発する。ここで用いた試料は、深緑色の数ミリメートルの単結晶で、

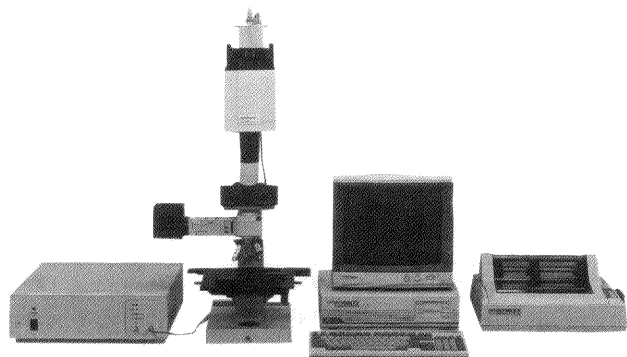


図1 U-6000形日立顕微分光光度計

厚さ1.5 mmに切断した。一方、燐灰ウラン石は黄緑色鱗片状のウラン雲母族の鉱物で、地下のウランが風化等によって溶脱・酸化されてから再沈殿して生じたものである。したがって、この酸化的環境下のウランは6価でウラニルイオンとして存在する。この鉱物は、紫外線によって黄緑色の強い蛍光を発することが知られている。試料は0.1 mmの厚さの鱗片集合体を用いた。

まず、これらの鉱物の通常の可視・近赤外透過スペクトルを測定した。3 mm程度の穴をあけたステンレス板に両面テープで結晶を保持して、ダブルビーム分光光度計Hitachi U-3410の試料室に、マグネットを用いてこの試料をセットした。参照側にも同じ形状の試料台をセットした。参照側にも同じ形状の試料台を取り付け、190-2,500 nmの範囲で透過スペクトルを測定した。

AutuniteとZirconの可視・近赤外透過スペクトルを図3

(a), (b)に示す。Autuniteでは、425 nm付近に12個の吸収帯が観察されるが、これは6配位のウラニルイオンの5 f電子の遷移によるものである^{27),28)}。さらに1,940 nm付近に分子状の水による変角と伸縮振動の結合音が認められる。一方Zirconでは、可視・近赤外全域に多くの吸収帯を持ち、その全ての詳細な帰属は難しい。しかし、500-1,100 nmは4価ウラン、1,100-1,500 nmは5価のウランと考えられる²⁸⁾。

さて、この2つの鉱物の顕微可視透過スペクトルを400-800 nmの領域で測定してみた。AutuniteをU-6000の顕微鏡の試料台の上に載せ、10倍の対物レンズで焦点を合わせ(測定領域スポットは約30 μm)、信号の取り込みを10回積算した結果が図4(a)である。先の図3(a)の吸収帯の内の重要な4つが±2 nmの精度で再現されている。当初、U-6000では検出器のチャンネル数の限界(1,024)から、波長分解能

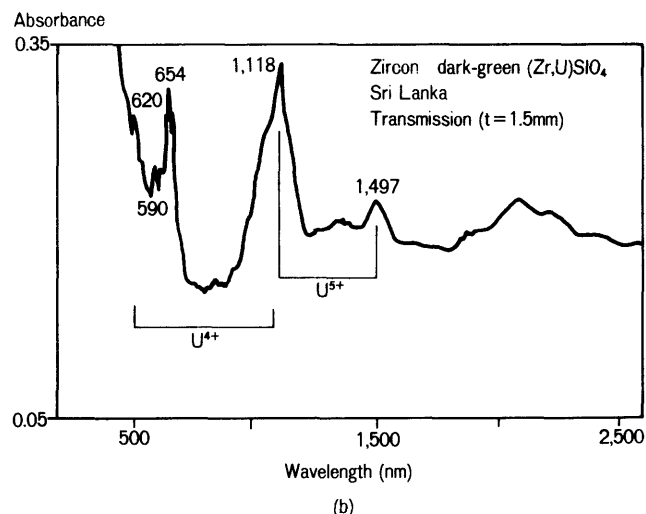
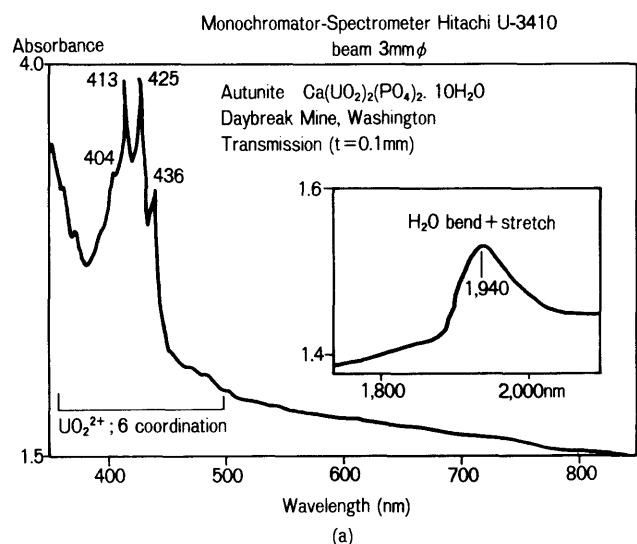


図3 (a) 燐灰ウラン石と(b)ジルコンのU-3410分光光度計による通常の可視・近赤外透過スペクトル

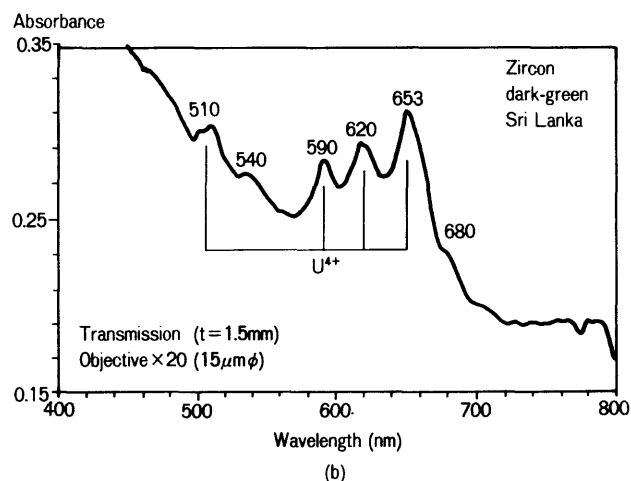
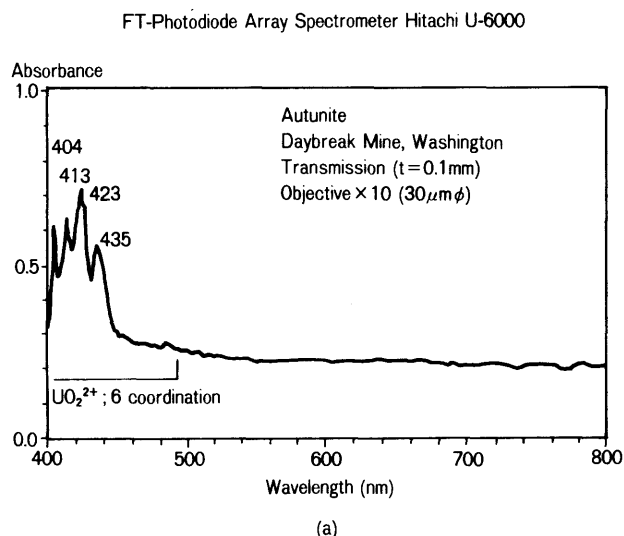


図4 図3と同じ試料のU-6000による顕微可視透過スペクトル

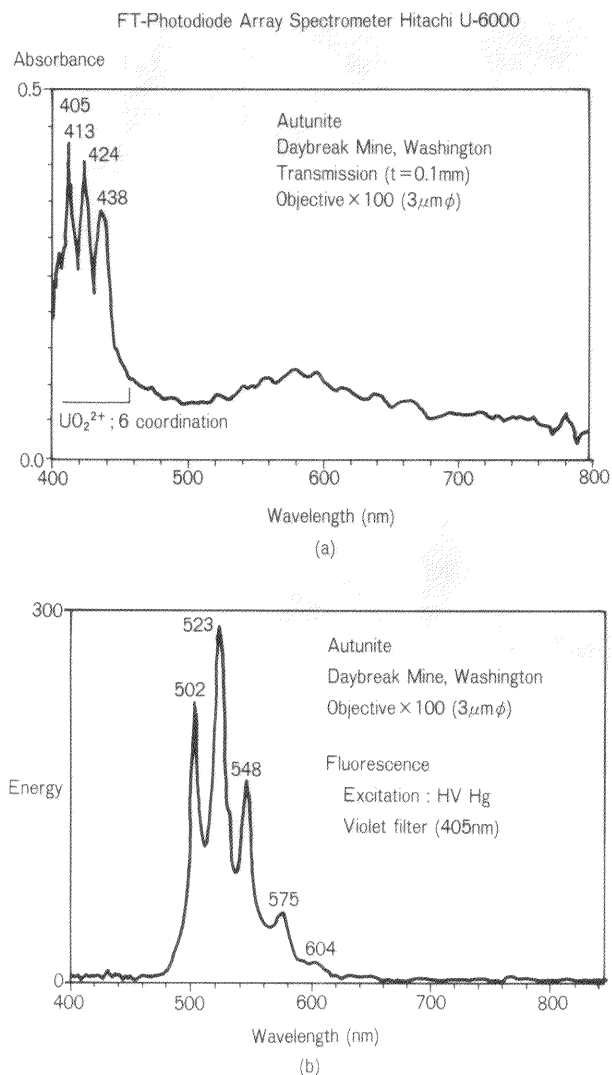


図5 (a) 燐灰ウラン石のU-6000による $3\mu\text{m}$ 領域の顕微可視透過スペクトル (b) 同じ試料の405 nm励起の顕微蛍光スペクトル

が数ナノメートルと考えられていたので、図3(a)のような細かいピーク群は分離しないのではないかと予想していた。しかし、図4(a)ではこれらが十分に再現されている。さらに、同じ試料を100倍レンズで、約 $3\mu\text{m}$ の領域を50回積算したのが図5(a)である。当然ノイズレベルが上がり、特に400nm付近のピークの形状がつぶれてくるものの、十分に満足できる結果が得られた。したがって、U-6000によって鉱物の顕微可視分光が、 $3\mu\text{m}$ 領域まで世界で初めて可能になったと言えよう。

次にZirconについて、20倍の対物レンズで、約 $15\mu\text{m}$ 領域で透過スペクトルを測定した。図4(b)のように、510~680 nmの4個のウランによるピーク群が明瞭に認められる。

今度は、Autuniteの顕微蛍光スペクトルを測定してみた。U-6000に試料をセットして対物レンズを100倍にし(測定径約 $3\mu\text{m}$)、高圧水銀ランプとViolet filterを用いて405 nm付近の光を試料に照射し、蛍光を10回積算して取り込んだ。その結果、図5(b)のように、523 nmを中心としたきれ

いな蛍光スペクトルが短時間に得られた。

以上の結果は、顕微可視フーリエ分光が、岩石中の微小領域の微量ウランの原子価や、配位状態の分析の有力な手段となり得ることを示している。

5. 花崗岩質岩石の反射スペクトル

次に測定したのは、2種の花崗岩質岩石である。花崗岩類は、O, Si, Al, Na, K, Ca等に富むマグマが地下深部で発生し、地殻の中を上昇して除冷され固結したもので、現在は、石英[SiO₂]、カリウム長石[KAlSi₃O₈]、斜長石[NaAlSi₃O₈とCaAl₂Si₂O₈の固溶体]、角閃石[Ca₂(Mg, Fe)₃Al₄Si₆O₂₂(OH)₂]等、黒雲母[K₂(Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al)₆(Si₆₋₅Al₂₋₃)O₂₀(OH)₄]等の鉱物の大体粒径1mm程度の粒子の集合体である。

佐賀県天山の花崗岩質岩石には、ところどころに割れ目が走っており、その周辺が赤くなっている(図6)。これは、

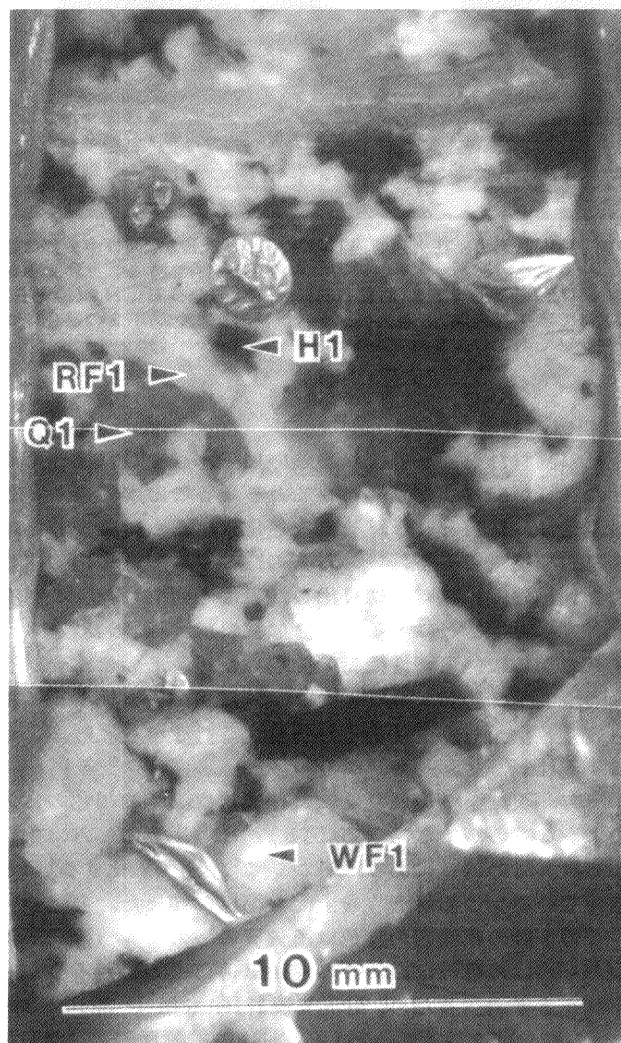


図6 佐賀県天山産花崗岩質岩石の研磨片試料 上方に変質鉱物で満たされた割れ目があり、その周辺1~2 cmが帯状に赤くなっている。銀色の物質は、印のために付けた銀ペーストである。主要鉱物をQ1(石英), WF1(白色長石), RF1(赤色長石), H1(緑泥石)で示す。図9, 10のスペクトルは、この試料と類似のもの赤色長石の部分について測定したものである。

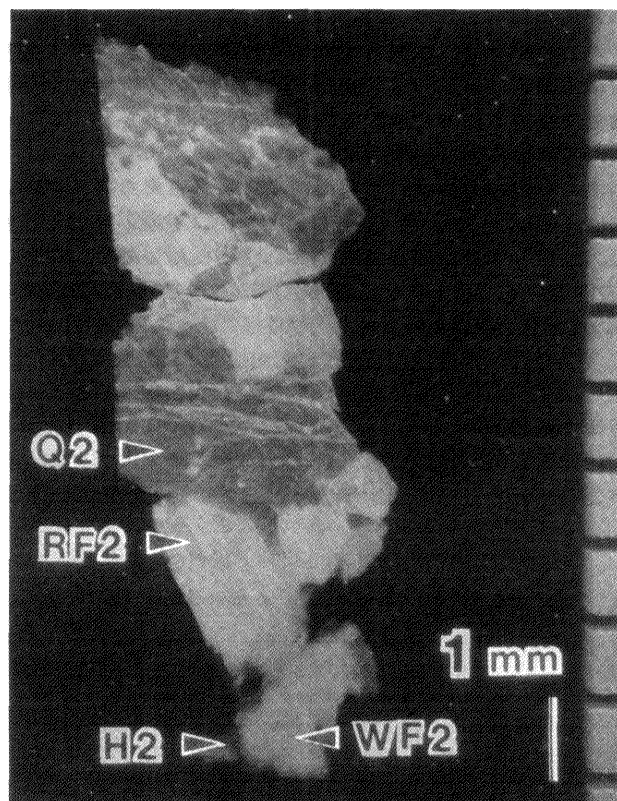


図7 佐賀県天山産花崗岩質岩石の薄片試料 上方に及び中央部に変質鉱物脈があり、その周辺に赤色長石が存在する。主要鉱物をQ2(石英), WF2(白色長石), RF2(赤色長石), H2(緑泥石)で示す。図10の透過スペクトルは、この薄片のRF2の部分について測定したものである。

岩石の割れ目を通して流れる熱い地下水(熱水)によって周りの岩石が変質した証拠としてとらえることができる。この赤色は、長石という鉱物の赤色化によるもので、非常に普遍的な現象である。この岩石の数ミリメートル角で厚さ約2 mmの板状試料を切り出し、表面を研磨した。これを研磨片と呼ぶことにする。第2の試料は、板状岩石をスライドガラスに熱可塑性樹脂で接着した後、そのまま岩石を研磨して厚さ約30 μm の薄片にし、接着剤を有機溶剤に溶かしてスライドガラスから外した。これを薄片と呼ぶことにする(図7)。

一方、茨城県稲田及び北茨城花崗岩は、時に褐色のしみのようなものができている(図8)。この褐色のしみは主として黒雲母の周りにあり、石が「くさる」(風化する)ほど増えている。この研磨片を上記と同様に作った。

この2種の花崗岩の変色は、佐賀のものは赤っぽく、茨城のものは褐色っぽい。この違いは何によるのだろうか。それをまず調べるため、分光光度計Hitachi U-3210に $\phi 60$ mmの積分球を設置し、これらの粉体の拡散反射スペクトルを測定してみた。その結果、図9(b)のように、北茨城の風化花崗岩は480 nm付近に弱い吸収帯を持つが、天山赤色長石では550 nmにも肩を持つ。これらを、代表的な鉄さび2種針鉄鉱(goethite, FeOOH)および赤鉄鉱(hematite, Fe_2O_3)をアルミナでうすめた粉体の拡散反射スペクトルと比較

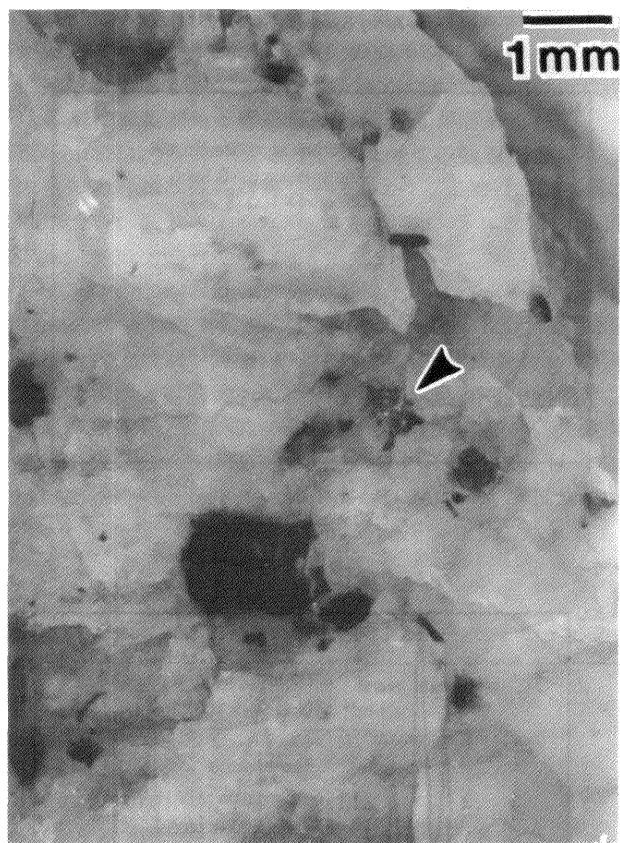


図8 茨城県稲田花崗岩の風化部の拡大写真 黒雲母の周りに褐色のしみのような風化生成物ができている。図9の顕微可視反射スペクトルを測定した部分を矢印で示す。

すると、480 nmと550 nmの吸収帯はそれぞれ針鉄鉱と赤鉄鉱に特徴的なものであることがわかる。天山赤色長石では、この2つの合成のように見えるので、赤鉄鉱と針鉄鉱の合成スペクトルでフィッティングを行ってみると、それぞれ0.03, 0.17 wt%程度に相当する^{29),30)}。

筆者らは、この赤色長石をエネルギー分散型X線分析装置付走査型及び透過型電子顕微鏡(Hitachi X-650&H-800+Kevex 7000Q)で分析したが、長石の中でも斜長石の部分に1 μm 以下のFeの濃集部が散在している。それには2種類の結晶が対応し、1つは塊状で、もう1つは針状の微結晶の集合体である。塊状部の電子線回析パターンからは、それが赤鉄鉱(hematite, Fe_2O_3)である可能性が高い。針状集合体については、電子線回析パターンの解析が難しいので結晶種の同定はできなかったが、その形状から針鉄鉱(goethite, FeOOH)である可能性がある³¹⁾。これらの結果は、上記の可視光拡散反射スペクトルからの推論を裏づける。

この赤色花崗岩の成因としては、熱水が既存の鉱物から鉄を溶かし出し、これが水みちの周りで溶解によって間隙の増加した斜長石中で、赤鉄鉱と褐鉄鉱の形で沈殿する³⁰⁾と考えれば理解しやすい。同じ試料の色彩の測定から、水みちから離れるに従って赤鉄鉱の割合が増えることが示唆され、これは水和度の低下から説明しやすい。実際、顕微赤

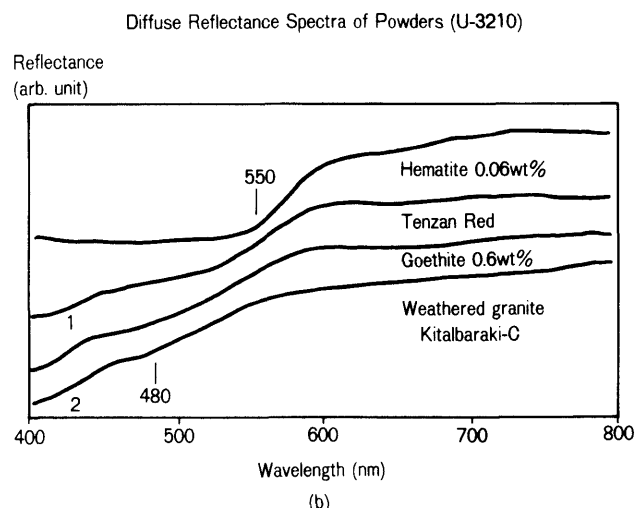
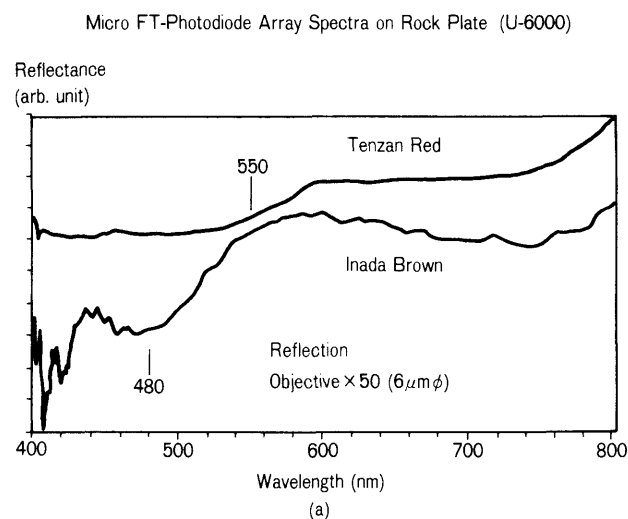
外分光法による同じ試料の測定により、割れ目付近の赤色長石においては、 $3,620\text{ cm}^{-1}$ 付近の水の吸収帯が大きくなっている^{7),30)}。

一方、北茨城や稲田花崗岩では、黒雲母が風化によってゆっくりと溶解し、溶け出た鉄がすぐさまその周りで FeOOH として沈殿したと考えられる³²⁾。

それでは、このような微視的に不均一な岩石試料の色を、スペクトルとして測定できれば大変有用であろう。そこで、天山および稲田花崗岩研磨片での顕微可視反射スペクトルを、U-6000を用いて測定した。対物レンズ50倍(測定径約 $6\text{ }\mu\text{m}$)で、金属クロムを参照として、天山花崗岩の赤色部と稲田花崗岩の褐色部を測定したのが、図9(a)であ

る。天山赤色部については、図9(b)の赤鉄鉱に近いスペクトルとなっており、測定したポイントでは、赤鉄鉱が主であると考えられる。一方、稲田褐色部は、ノイズがやや大きいが、 480 nm の吸収帯は明瞭で、 FeOOH 系のもののみと考えられる。

ここで留意すべきは、顕微可視反射測定の際には光源の絞りに注意することである。それは、光源絞りの大小によって、顕微鏡視野での試料の見え方や色調が変わるからである。実際、先ほどと同じ条件で、天山赤色部の反射スペクトルを絞りのありなしの両方で測定すると、図10(a)のようになる。しかし、絞りのあるなしによってスペクトルの形状は変わるものの、 550 nm の吸収帯の様子は変わらな



1: Best fit mixture of hematite 0.03wt% and goethite 0.17wt%
2: goethite 1.1wt% from band area of KM spectra

図9 (a) 天山及び稲田花崗岩研磨片試料上の赤色長石と褐色部(図8の矢印部)のU-6000による $6\text{ }\mu\text{m}$ 領域の顕微可視反射スペクトル (b) 天山赤色長石と北茨城風化花崗岩の粉体、赤鉄鉱及び針鉄鉱の粉体をアルミナでうすめたもののU-3210と積分球による拡散反射スペクトル

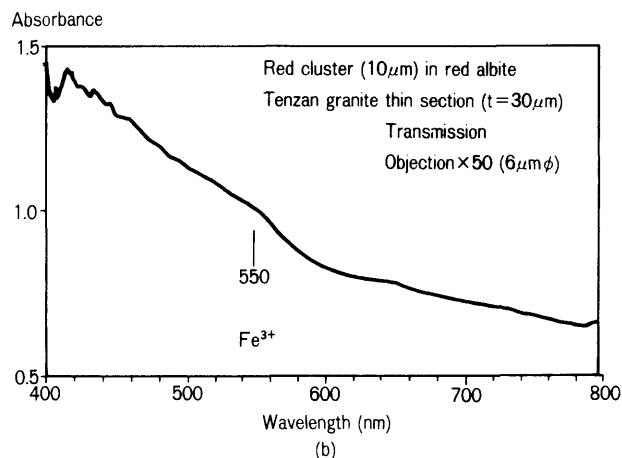
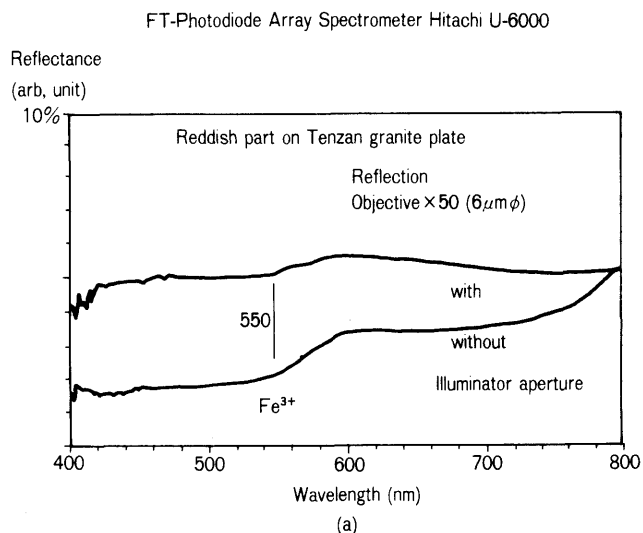


図10 (a) 天山赤色長石のU-6000による顕微可視反射スペクトルの光源絞りの有無による変化 (b) 天山花崗岩薄片(図7)の長石RF2中の赤色のクラスター部について、U-6000で測定径 $6\text{ }\mu\text{m}$ で測定した顕微可視透過スペクトル

い。

天山花崗岩の薄片(図7)について、10 μm 程度の赤色のクラスタの透過スペクトルを、U-6000を用いて50倍(測定径6 μm)で測定してみた。図10(b)のように550 nmの肩が認められるが、反射スペクトルほど明瞭ではない。

6. まとめ

以上のように、我々地球科学者が通常作る岩石や鉱物の研磨片、薄片について、非破壊で最小3 μm 程度の領域で、U-6000によって顕微可視スペクトルを測定し、微小部のキャラクタリゼーションを行うことができた。したがって、このような簡便で迅速な顕微可視マルチチャンネルフーリエ分光が、地球科学において有力な武器となることが期待される。以下に、いくつかの例を挙げよう。

(1) 微量遷移金属元素の化学形

遷移金属元素は、地球構成物質の着色の主な原因であり、地球における岩石や堆積物の生成過程の指標となる。また、中には複数の原子価をとるものがあり、これらの元素は酸化還元条件によってその挙動を異にする。我々の資源として用いられる有用金属(例えばFe, Cu, Ni, U等)が局所的に濃集する現象には、これら元素の化学形が重要な意味を持つ。さらには、様々な重金属による環境汚染の現状の把握と今後の挙動の予測には、これら微量物質の環境試料中での化学形の把握が不可欠である。したがって、岩石や環境試料中のこれらの元素を抽出することなく、非破壊で微視的にその化学形が推定できると有用である。

(2) 微量天然有機物の蛍光測定

地層中には、微生物や色素をはじめ、植物等の腐植生成物やそれがさらに熟成してできた石油や石炭等の天然有機物が含まれている。これらの物質のキャラクタリゼーションは、石油や石炭の成因や、有用元素あるいは公害汚染物質のこれらの有機物による移動・濃集機構を調べる上で不可欠である。これらの有機物には蛍光を発するものがあるので、それを分離することなく、組織のまま顕微蛍光スペクトルが取れるとおもしろい。

(3) 鉱物の熱蛍光測定

鉱物が放射線によって損傷を受けた場合、熱をかけると蛍光を発するものがある。したがって、顕微可視分光計に加熱ステージを組み合わせれば、岩石の組織のどの部分からどのような蛍光が発するかがわかるであろう。またそれが、鉱物中の放射線損傷の機構の解析に役立つであろう。

以上、地球科学的試料への顕微可視分光計U-6000の適用例のいくつかを紹介したが、今後、さらなる空間分解能の向上と、波長領域の拡張を期待したい。

終わりに、U-6000による分析をお世話いただいた日立計測エンジニアリングの御法川雅恵氏と山田秀雄氏、日立製作所那珂工場の松井 繁氏、またU-6000による分析の仲介の労をとっていただいた水戸計測器の石川義則氏に対し厚く感謝の意を表したい。また、試料の準備と測定に助力いただいた日本原子力研究所環境安全研究部の三田村久吉、永野哲志、長尾誠也、磯辺博志の各氏に対しても心からお礼を申し上げる。

参考文献

1) 西村 宏・植田千秋・岡野純: Hitachi Scientific Instru-

ments News, 33(1), 3053~3057(1990)

- 2) 広川吉之助: 日本金属学会会報 25, 3, 155(1986)
- 3) 田口 勇: 同上 25, 3, 160(1986)
- 4) 中井 泉, 他: 日本鉱物学会講演要旨 PB20(1990), 三鉱学会講演要旨PA2(1990)
- 5) Mao H., Hemley R.J. and Chao E.C.T.: Scanning Microscopy, 1(2), 495-501(1987)
- 6) 中嶋 悟: 日本電子ニュース, 27(1/2), 12~17(1987)
- 7) Nakashima S., Ohki S. and Ochiai S.: Geochem. J., 23, 75~83(1989)
- 8) Akiyama M. and Nakashima S.: in prep. to Advances in Organic Geochemistry 1992.
- 9) 黒田吉益・諏訪兼位: 偏光顕微鏡と岩石鉱物, 第2版, 共立出版(1983)
- 10) Burns R.G.: J. Sci. Instrum., 43, 58~60(1966)
- 11) Burns R.G.: Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press(1970).
鉱物の結晶場理論, 大森訳, 内田老鶴圃新社
- 12) Burns R.G.: Electronic Spectra of Minerals, in Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (Eds. F. J. Berry and D. J. Vaughan), Chapman and Hall, London, p. 63~102(1985).
- 13) Langer K. and Abu-Eid R.M.: Phys. Chem. Minerals, 1, 273~299(1977).
- 14) Langer K. and Frentrup K.R.: J. Microscopy, 116, 311~320(1979).
- 15) Piller H.: J. Microscopy, 116(3), 295~310(1979)
- 16) 進野 勇: 九大教養地研報 23, 9~23(1983)
- 17) 進野 勇: 鉱物学雑誌, 16, 177~184(1983)
- 18) Shinno I.: Mineral. J. 13, 239~253(1987).
- 19) Horlick G., Hall R.H. and Yuen W.K.: in Fourier Transform Infrared Spectroscopy Vol. 3 (Eds. J. R. Ferraro and L. J. Basile), p. 37~82, Academic Press, New York(1982).
- 20) Baudais F.L. and Buijs H.: American Laboratory, Feb. (1985).
- 21) 中嶋 悟: 鉱物学雑誌, 19, 289~293(1990).
- 22) Nakashima S., Sunose M., Sakuma K. and Nakada A.: in prep. to Proc. Symp. Adv. Nucl. Energy Res. (1991)
- 23) 河田 聡: 分光研究 38, 415~424(1989)
- 24) 西村善文: ぶんせき 1990, 8, 601~608(1990)
- 25) 松井 繁, 根本 勲, 笹田勝弘: Hitachi Scientific Instrument News, 32, 2906~2909(1989).
- 26) 古谷雅樹: Hitachi Scientific Instrument News, 32, 2924~2927(1989).
- 27) In The Chemistry of the Actinide Elements (Eds. J. J. Katz et al.), Chapman and Hall, New York, p. 398, 1273(1986).
- 28) Calas G.: Doctoral Thesis, Univ. Paris 6 (1980).
- 29) Nagano T. and Nakashima S.: Geochem. J. 23, 75~83(1989).
- 30) Nakashima S. and Nagano T.: Proc. Joint Waste Manag. Conf. Vol. 2, (Eds. S. C. Slate et al.) 341~346, A.S.M.E., New York(1989).
- 31) Nakashima S. and Mitamura H.: in prep. to European J. Mineral. (1991).
- 32) Nagano T. and Nakashima S.: Water-Rock Interactions WRI-6 (Ed. D. L. Miles), 511~513(1989)

日立F-3000形蛍光分光光度計を用いたDNAの高感度定量法

High Sensitivity Measurement of DNA by Fluorescence Spectrophotometer HITACHI Model F-3000

杉野 義信*

(平成2年8月21日受理)

1. まえがき

遺伝子工学では、極微量のDNAを取扱わねばならないことが多い。DNAの定量法としては、古典的なディフェニルアミン法が特異性の点で優れているが、時間がかかるのと、感度の点で、遺伝子工学の要求には合致しない。

260 nmでの紫外吸収は迅速であるが、RNAや低分子ヌクレオチドと区別がつかないし、感度の点でもいまひとつ不十分である。また通常のセルは、1 mlないし3 mlのサンプルを必要とするので、濃い少ない体積のサンプルの場合、希釈の必要が生じる。蛍光分光光度計を用いる蛍光色素による方法は、感度の点及び簡便な点でも最も優れている。その中でも、エチジウム・プロマイドによる方法は、よく用いられるが、DNAとRNAとの区別が煩わしい¹⁾。

その上、F-3000形では分光に回折格子を用いている関係上、励起光の二次光による散乱が、ちょうど蛍光の極大に近いところにくるので、適当なフィルタを用いる必要が生じる。そこへいくと、ヘキスト33342またはヘキスト33258を用いる方法は、DNA特異性が高く、RNAにはほとんど反応しない。また、溶液ばかりでなく、生きた細胞でも細胞壁や細胞膜等を透過して細胞内のDNAと結合できるので、直接なんの処理もしない状態で測定できるまことに理想的な方法である。これらは、フロー・サイトメトリーでは多用されているが、通常の定量法としては、まとまった記載がみられない²⁾。以下に私どもの研究室で、日立F-3000形蛍光分光光度計を用いて行っている方法を述べて参考に供したい。

2. 試薬

蛍光色素としては、ヘキスト33342またはヘキスト33258のいずれを用いてもよいが、以下では前者を用いる方法を述べる。溶液の場合は両者に優劣がないが、生きた細胞を用いる場合、前者のほうが細胞膜の透過性が良いので、より迅速に測定できると言われている³⁾。

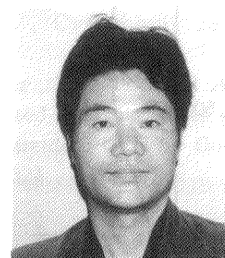
蛍光色素ヘキスト33342は、分子量561.9、粉末として市販されている。25 %エタノールに溶かした200 μ Mの溶液をストック溶液とする。いずれも冷暗所に保存する。使用前に、これを25 %エタノールで20 μ Mに希釈して用いる。図1, 2に1 μ Mヘキスト33342のみの蛍光スペクトルと励起スペクトルを示す。図3, 4に示すDNAを加えた状態の対応するスペクトルと比較されたい。励起光は350nm付近が最

も効率が良く、また蛍光の極大は485 nm付近である。DNAと結合すると蛍光は飛躍的に増大する。

3. 測定手順

以下は、我々が標準的に用いている測定手順を記す。

試料は、総量が200 μ lになるように体積を調整し、この中に数十か



F-3000形 日立分光蛍光光度計

ら三千ナノグラムのDNAが含まれるようにする。

次にまず、25 %エタノールを750 μ l加え、励起光350 nmで、485 nmの蛍光を測定する。これは蛍光の感度が極めて高いために試料及び容器中の極微量の混入物質に基づくノイズを見積もるためである。次に、20 μ Mのヘキスト33342溶液(25 %エタノール中)を50 μ l加え、再び励起光350 nmで485 nmの蛍光を測定する。この値から、先に測っておいたノイズを差し引いて、当試料の測定値とする。

試料と全く同じ方法で既知量のDNAを測定し、標準曲線を作り、これに基づいて試料のDNA量を計算する。

この方法でDNA及びRNAを測定した標準曲線を図5に示す。見られるように、ヘキスト33342の蛍光の増大は、DNAに極めて特異的であり、RNAと混ぜてもほとんど起こらない。

上に述べた手続きでは総量1 mlで蛍光を測定している。これは、普通のセルでは下から1 cm位の高さにしかならないが、光束は下から0.7 cm位の高さを通るので心配はいらない。ただし泡がたっていると異常が起こることがあるので注意しなければならない。

なお、さらに微量の体積で測定したいときは、マイクロセ

* 関西医科大学 教養部生化学 教授、理博

*1) ただし、最近海外で33258を用いた単能のDNA定量計が市販されている。

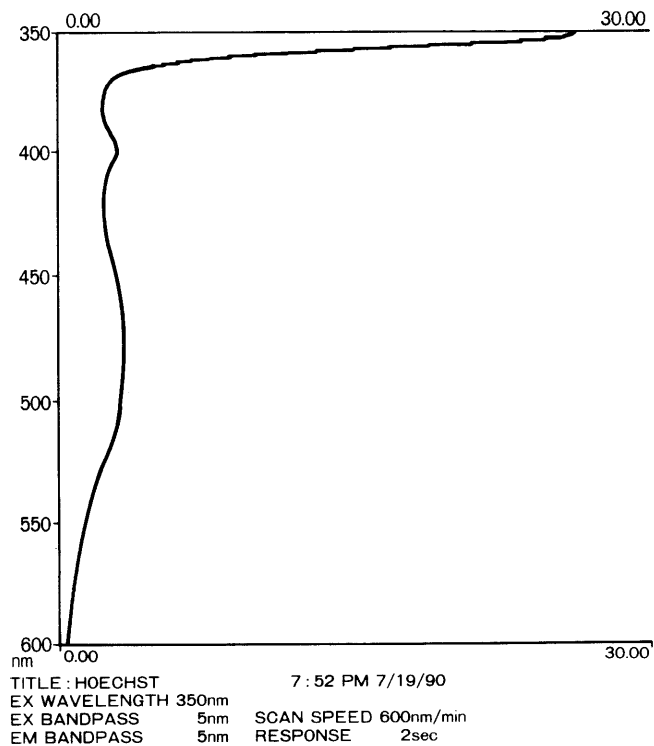


図1 ヘキスト33342の蛍光スペクトル
(25 %エタノール中に, 1 μ Mの蛍光色素)
励起光は350 nm 左端は散乱光

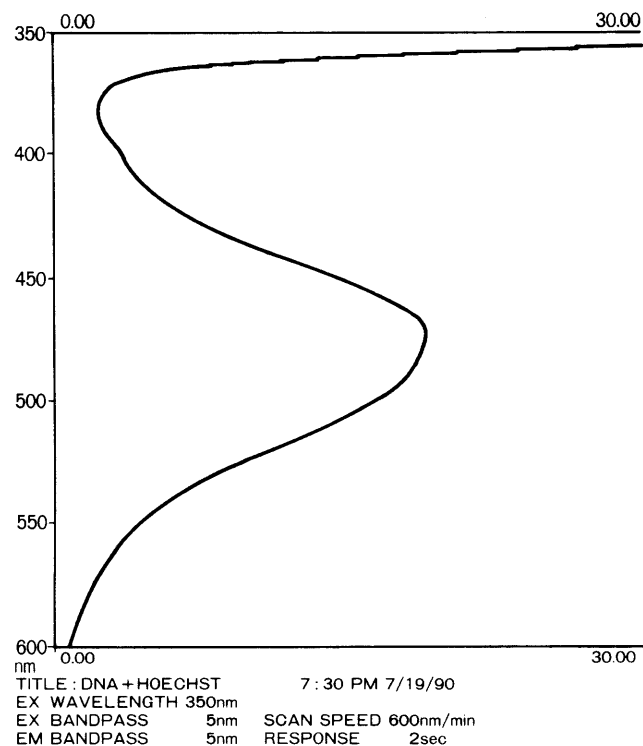


図3 ヘキスト33342にDNA 1,400 ngを加えたときの蛍光スペクトル
(図1と同条件)

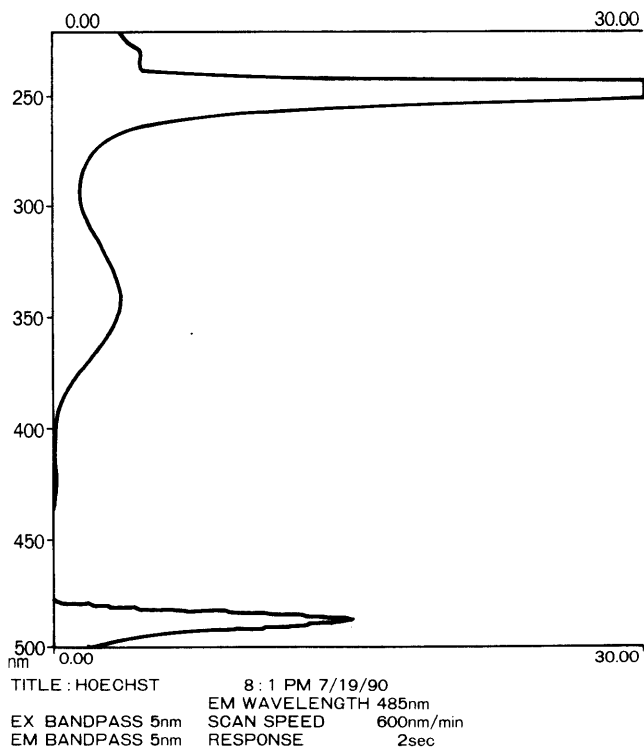


図2 ヘキスト33342の励起スペクトル
(25 %エタノール中に, 1 μ Mの蛍光色素)
蛍光は485 nmで測定。左右の山は, 242.5 nmの二次光と, 485 nmの散乱光

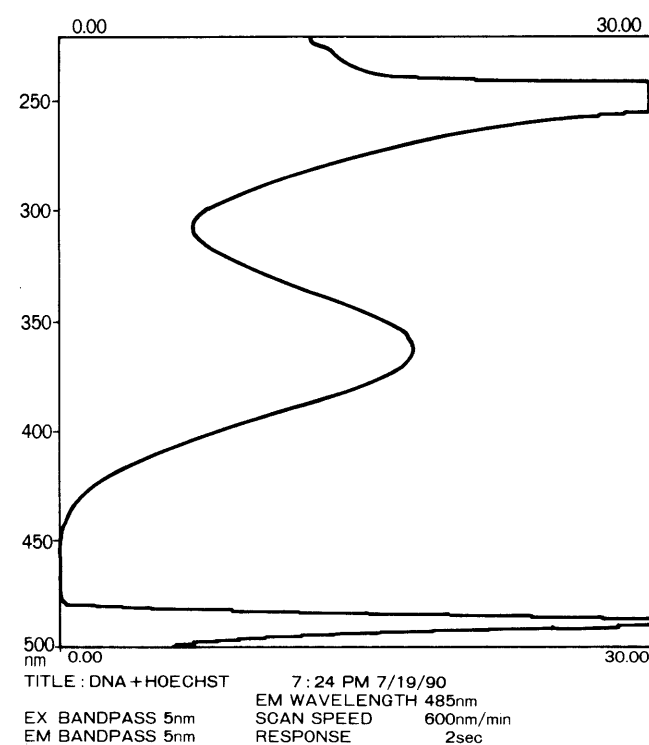


図4 ヘキスト33342にDNA 1,400 ngを加えたときの励起スペクトル
(図2と同条件)

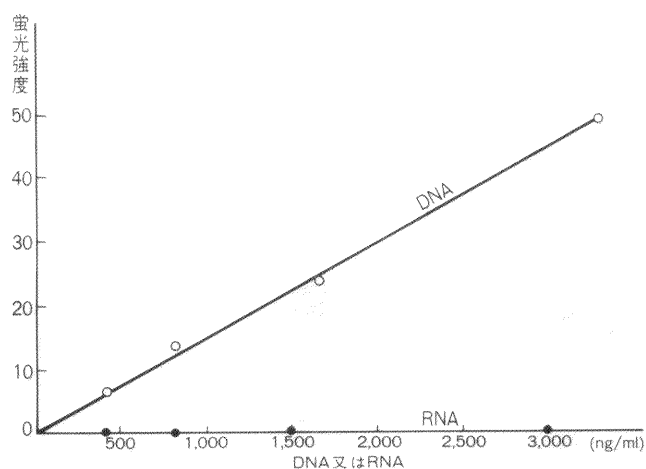


図5 ヘキスト33342を用いてDNAを測定するための標準曲線

ル^{※2)}を用いることもできる。マイクロセルでは、0.2 ml程度の微量で、1 mlと変わらない感度で測定することができる。

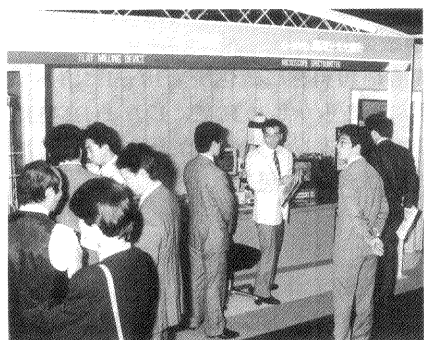
参考文献

- 1) Boer, G.J. : A simplified microassay of DNA and RNA using ethidium bromide. *Analytical Biochemistry* 65 : 225~231, 1975.
- 2) Arndt-Jovin, D.J. and Jovin, T.M. : Analysis and sorting of living cells according to deoxyribonucleic acid content. *J. Histochem., Cytochem.* 25 : 585~589, 1977.
- 3) Crissman, H.A., Darzynkiewicz, Z., Tobey R.A. and Steinkamp, J.A. : Correlated measurements of DNA, RNA, and protein in individual cells by flow cytometry. *Science* 228 : 1321~1324, 1985.

※2) ミクロセル(カタログ番号650-0116), 低散乱ミクロセル(カタログ番号650-0171)

Topics

セミコン・ジャパン/90 開催さる



去る10月23日から25日の3日間、幕張メッセ(日本コンベンションセンタ、千葉市)で、セミコン・ジャパン/90が開催された。

本展は、毎年秋に開催され、微細化が続く半導体デバイスや、近年注目を集めている液晶デバイスなどの製造装置の展示会で、今年から会場を晴海から幕張メッセに移し、全8ホールに1,100社が出品し、3日間合計で約7万5,000人もの入場者があった。

日立グループは、40小間という大きなブースを確保し、科学機器では、特に液晶上の異物分析に有用なU-6000形

顕微分光光度計、半導体デバイスの不良解析や表面分析装置の前処理用としてのE-3100形フラットミリング装置、半導体デバイスの微細寸法測長装置、S-6600形を出品し来場者の注目を集めた。

特に今年のセミコン・ジャパンでは、デバイスのハーフミクロン化に伴い、異物分析システムの出品が増えたこと、液晶用製造・検査装置が各社から出されはじめたことがあげられ、このような傾向は、今後とも続いていくものと思われる。(高垣 直人 記)

「第23回 全日本科学機器展」 盛況裏に終る

去る10月30日から11月2日まで、晴海・東京国際見本市会場で23回全日本科学機器展が開催された。

今回は海外の21社を含め368社が参加し、入場者も6万6,000人に及ぶ過去最高の盛況であった。

日立グループは、日立製作所、日立工機、日立冷熱、日立那珂精器、日立計測器サービス、日製産業の各社が、「New Frontier Analysis-科学技術は、いま、新領域へ」をメインテーマに協力出展した。



日立ブースは、明るく活気に満ちた装飾に、21機種の新製品を中心に合計50機種を展示した。特にナレーターによる走査電子顕微鏡(S-2700)のデモ、液体クロマトグラフの各種分析システム、ガスクロマトグラフ用オートインジェクタ(AI-1000)、高速冷却遠心機(CR22)、液槽ヒートショック試験装置、各種マイクロームなどが注目を浴び、会期中終日来場者でにぎわい活況を呈した。

また、本展示会に併設して行われた新製品・新技術説明会では、全体で42件の発表があった中で、日立グループはMIP-MS高感度元素分析装置ほか4件の発表を行い、いずれも多数の参加者があった。

(薬師神 正毅 記)

キャピラリーガスクロマトグラフによる環気中有機溶剤の分析

Determination of Airborne Organic Solvents by Capillary Gaschromatograph

堀家 徳士* 岸本 里美* 田口 豊郁**

(平成 2 年 8 月 21 日受理)

1. はじめに

作業環境測定は、労働安全衛生法第65条¹⁾により定義づけられており、測定は、作業環境測定基準²⁾に従って実施することとされている。今回、労働安全衛生法の一部改正^{3),4)}により、有機溶剤中毒予防規則に該当する有機溶剤の中で、作業環境測定が義務づけられていた物質が17物質から47物質に拡大された。産業現場で使用する有機溶剤は、単品で使用されることが少なく、吹き付け塗装、洗浄、印刷作業などのように種々の有機溶剤を混合溶剤として用いることが多い。これら測定対象有機溶剤の物性は多様であり、またそれらの沸点範囲が広いため、従来のPC(充填カラム)を用いたガスクロマトグラフで全ての対象物質を測定するためには、複数のPCを用いなければならず、非常に大きな労力や設備を必要とする。したがって従来のPCでは、多数の試料を取り扱わなければならない作業環境に対し、対応しきれなくなってきた。また、作業環境測定結果の評価に係るいわゆる「69号通達」が「労働省告示第79号⁵⁾」に格上げされ、管理区分の良否によって行政措置が施されることから、より精度の優れた測定法が要求されるようになってきた。測定対象物質の追加は、平成2年4月1日から施行であるため、これらの測定に対応する手法の確立及びその普及は急務であると考ええる。本報告では、ワイドボアキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ法により、測定対象有機溶剤をできるだけ多数同時に、簡便かつ精度良く測定する方法について述べる。

2. 試料及び方法

(1) 作業環境測定における分析試料

作業環境測定における有機溶剤蒸気の採取方法としては、直接捕集法、固体捕集法、液体捕集法の3通りがある⁶⁾。直接捕集法は、真空瓶、テトラバッグ等に直接環気中の空気を採取する方法であり、固体捕集法は、活性炭、シリカゲル等に環境空気中の有機溶剤を吸着採取する方法である。一方、液体捕集法は、吸収液に環気中空気を吸収し採取する方法である。しかし、液体捕集法による採取方法では、多種類の有機溶剤を一度に捕集することは困難であり、作業環境測定基準²⁾による分析方法では比色分析に限られているため、作業環境測定の現場ではほとんど利用されていない。したがって、本報告では直接捕集法及び固体捕集法による試料をGC分析の対象とした。

(2) 標準試料の調製

(a) 標準液

各有機溶剤10 μ lを二硫化炭素10 mlに溶かした。ただ



し、二硫化炭素に溶けにくい有機溶剤、例えばメタノールについては、蒸留水に溶かした。

(b) 標準ガス

標準ガスの調製法として、作業環境測定ガイドブック⁶⁾では、(i)拡散セル法、(ii)希釈袋法が記載されている。しかし、(i)は、設備と煩雑な操作が必要であり、同時に2種類以上の多成分の有機溶剤ガスはつくれない。一方(ii)では(i)に比べて操作は簡単であるが、多成分の標準ガスを同時につくる場合せいぜい4~5種類程度が限界であり、実用的でないと判断した。

多成分の標準ガスの簡便な調製法として、JIS K 0088⁷⁾による真空瓶希釈法を改変した。

すなわち、各有機溶剤10 μ lを二硫化炭素10 mlに溶かす(これを標準液と呼ぶ)。あらかじめ真空にした1 l真空瓶にこの標準液10~100 μ l注入して完全に気化させた後、清浄空気をいれ真空瓶を大気圧に戻す。

(3) カラムの選択⁸⁾

キャピラリーガスクロマトグラフで用いるカラムのコーティング剤の基本的な固定相液体は、

- (a) メチルシリコン(OV-1, SE-30): 無極性
- (b) フェニルメチルシリコン(SE-54, OV-17): 無極性
- (c) シアノプロピルメチルシリコン(OV-225, OV-275): 中極性
- (d) トリフロロプロピルメチルシリコン(OV-210): 中極性

(e) ポリエチレングリコール(Carbowax-20M): 強極性の5種類である。PCでは、目的成分に合せて充填剤を選ばなければならないが、キャピラリーカラムでは、上記5種類のカラムでほとんどの高分離分析を行うことができる。今回は、代表的な固定相液体として、無極性系カラム: DB-1, 中極性系カラム: DB-1701, 強極性系カラム: DB-WAXを使用した。

(4) ガスクロマトグラフ条件

使用機器: 日立G-3000形ガスクロマトグラフ(FID)

カラム: 溶融シリカキャピラリーカラム

* 財団法人 淳風会健康管理センター 環境管理部

** 岡山大学 医学部 公衆衛生学教授

- (a) DB-1 ($\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$, $\text{L}15\text{ m}$, $\text{df} = 1\text{ m}$, J & W社製)
 (b) DB-1701 ($\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$, $\text{L}15\text{ m}$, $\text{df} = 1\text{ m}$, J & W社製)
 (c) DB-WAX ($\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$, $\text{L}15\text{ m}$, $\text{df} = 1\text{ m}$, J & W社製)

試料が液体の場合には、 $1\text{ }\mu\text{l}$ をマイクロシリンジで、試料が気体の場合には、 0.5 ml をガスタイトシリンジでガスクロマトグラフに注入した。

3. 結果と考察

法改正後の有機溶剤の種類、測定法及び管理濃度を表1に示した。さらに、真空瓶希釈法による各有機溶剤の調整濃度の例を示した。測定方法には、「液体捕集方法による吸光光度法」と「固体または直接捕集法によるガスクロマトグラフ法」があるが前者の吸光光度法は、あまり実際のでないため省略した。

次に、ガスクロマトグラフ条件の詳細を表2に示した。代表的な固定相液体であるDB-1(無極性)、DB-1701(中極性)、DB-WAX(強極性)カラムを用いて分析した各有

表2 ガスクロマトグラフ条件

使用機器	日立製作所製 G-3000型 ガスクロマトグラフ(FID)		
カラム温度	40°C (2min) $\rightarrow$ 20°C (min) $\rightarrow$ 200°C (2min)		
注入口温度	150°C		
検出器温度	230°C		
カラム	J & W社製 DB-WAX	$\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$	膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$
	J & W社製 DB-1701	$\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$	膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$
	J & W社製 DB-1	$\phi 0.53\text{ mm} \times \text{L}30\text{ m}$	膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$
試料注入量	ガス 0.5 ml , 液体 $1\text{ }\mu\text{l}$		

機溶剤のクロマトグラムを図1、図2及び図3に示した。また、各種有機溶剤の保持時間及び相対保持時間を表3に示した。さらに、DB-1701を用いた(表2のガスクロマトグラフ条件)ときの有機溶剤の沸点と保持時間の関係を図4に示した。

1本のカラムで47種類の有機溶剤をすべて分離定量することはできなかった(実際には、1単位作業場で47種類の有機溶剤をすべて使用することは考えられない)が、上記3種類のカラムを併用することにより、ほとんどの有

表1 有機溶剤の測定規準(GC法)、管理濃度及び標準ガス調整濃度

有 機 溶 剤	捕 集 方 法			真空瓶法による 標準ガス濃度 X(ppm)	有 機 溶 剤	捕 集 方 法			真空瓶法による 標準ガス濃度 X(ppm)
	固体捕集	直接捕集	管理濃度			固体捕集	直接捕集	管理濃度	
●第1種有機溶剤									
1.クロロホルム	◎	◎	50	30.7	22.酢酸イソプロピル	◎	◎	250	20.9
2.四塩化炭素	◎		10	25.3	23.酢酸イソペンチル	◎	◎	100	16.3
3.1,2-ジクロルエタン	◎	◎	10	30.9	24.酢酸エチル	◎	◎	400	25.0
4.1,2-ジクロルエチレン	◎	◎	150	36.6	25.酢酸ブチル	◎	◎	150	18.6
5.1,1,2,2-テトラクロルエタン	◎	◎	1	23.2	26.酢酸プロピル	◎	◎	200	21.2
6.トリクロルエチレン	◎	◎	50	27.1	27.酢酸ベンチル	◎	◎	100	16.4
7.二硫化炭素	○	◎	10	41.5	28.酢酸メチル	◎	◎	200	30.8
●第2種有機溶剤									
8.アセトン	◎	◎	750	33.3	29.シクロヘキサノール	◎		25	23.6
9.イソブチルアルコール	◎	◎	50	26.5	30.シクロヘキサノン	◎		25	23.6
10.イソプロピルアルコール	◎	◎	400	32.0	31.1,4-ジオキサン	◎	◎	10	28.7
11.イソペンチルアルコール	◎	◎	100	22.7	32.ジクロルメタン	◎	◎	100	28.2
12.エチルエーテル	◎	◎	400	23.7	33.N,N-ジメチルホルムアミド	○	◎	10	31.6
13.エチレングリコールモノエチルエーテル	◎	◎	5	25.3	34.スチレン	◎	◎	50	21.3
14.エチレングリコールモノエチルエーテルアセート	◎	◎	5	18.0	35.テトラクロルエチレン	◎	◎	50	23.9
15.エチレングリコールモノブチルエーテル	◎	◎	25	18.6	36.テトラヒドロフラン	◎	◎	200	30.5
16.エチレングリコールモノメチルエーテル	◎	◎	5	31.0	37.1,1,1-トリクロルエタン	◎	◎	200	24.3
17.o-ジクロルベンゼン	◎	◎	25	21.6	38.トルエン	◎	◎	100	23.1
18.o-キシレン	◎	◎	100	20.3	39.n-ヘキサン	◎	◎	50	18.7
m-キシレン	◎	◎		20.0	40.1-ブタノール	◎	◎	25	26.7
p-キシレン	◎	◎		19.8	41.2-ブタノール	◎	◎	100	26.5
19.o-クレゾール	◎		5	23.7	42.メタノール	◎	◎	200	60.5
m-クレゾール	◎			23.4	43.メチルイソブチルケトン	◎	◎	50	19.6
p-クレゾール	◎			23.4	44.メチルエチルケトン	◎	◎	200	28.0
20.クロルベンゼン	◎	◎	75	24.0	45.メチルシクロヘキサノール	◎	◎	50	19.9
21.酢酸イソブチル	◎	◎	150	18.4	46.メチルシクロヘキサノン	◎	◎	50	20.2
					47.メチルブチルケトン	◎	◎	5	20.3
●その他									
					エチルベンゼン	○	○		20.0

液体捕集-吸光光度法は、事実上使用されていないと考えられるので省略した。

◎：測定基準に記載のある方法

○：測定基準に記載はないが推奨できる方法

注：No.7の二硫化炭素は、FIDでは測定できない。

真空瓶希釈法による標準ガスの調整

標準物質 $10\text{ }\mu\text{l} \rightarrow$ 分取 $100\text{ }\mu\text{l} \rightarrow$ 真空瓶 $1\text{ }\ell$

標準ガス濃度 $X = ((100 \times \rho) / M) \times 24.45 = 2445 \rho / M$ (ppm)

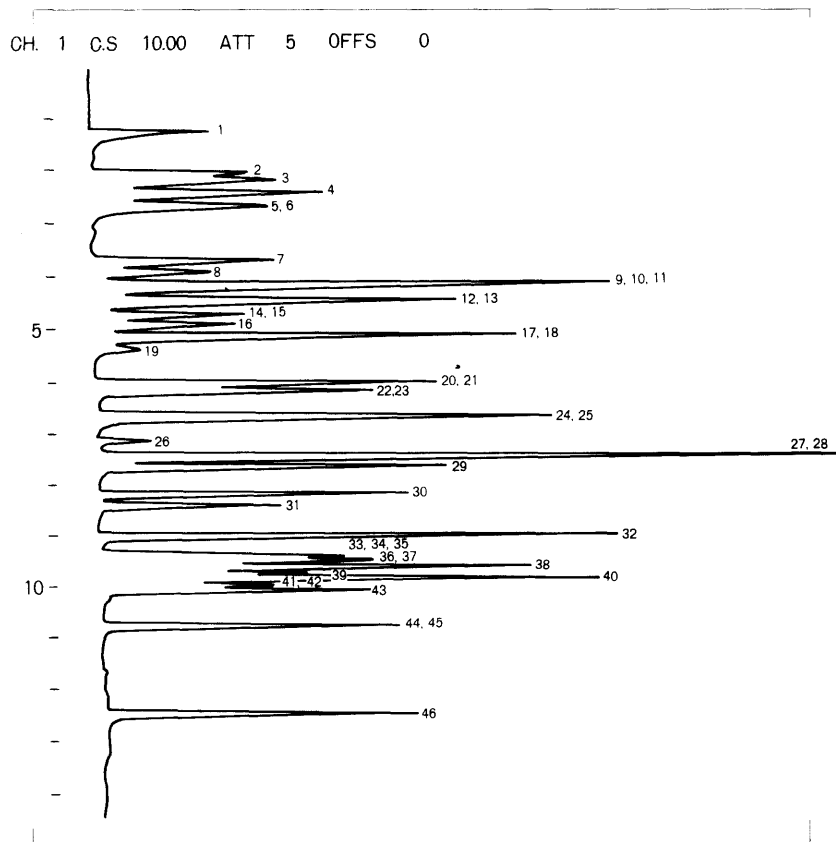


図1 各種有機溶剤のガスクロマトグラム (カラム: DB-1)

DB-1

1. メタノール
2. アセトン
3. イソプロピルアルコール
4. エチルエーテル
5. ジクロルメタン
6. 酢酸メチル
7. メチルエチルケトン
8. 2-ブタノール
9. 酢酸エチル
10. n-ヘキサン
11. クロロホルム
12. イソブチルアルコール
13. テトラヒドロフラン
14. 1,2-ジクロルエタン
15. エチレングリコールモノメチルエーテル
16. 1,1,1-トリクロルエタン
17. 酢酸イソプロピル
18. 1-ブタノール
19. 四塩化炭素
20. 酢酸プロピル
21. トリクロルエチレン
22. 1,4-ジオキサン
23. エチレングリコールモノエチルエーテル
24. メチルイソブチルケトン

25. イソペンチルアルコール
26. N,N-ジメチルホルムアミド
27. 酢酸イソブチル
28. トルエン
29. メチルブチルケトン
30. 酢酸ブチル
31. テトラクロルエチレン
32. クロルベンゼン
33. エチルベンゼン
34. シクロヘキサノン
35. シクロヘキサノール
36. m-, p-キシレン
37. 酢酸イソアミル
38. エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
39. 1,1,2,2-テトラクロルエタン
40. スチレン
41. o-キシレン
42. エチレングリコールモノブチルエーテル
43. 酢酸イソアミル
44. メチルシクロヘキサノール
45. メチルシクロヘキサノン
46. o-ジクロルベンゼン

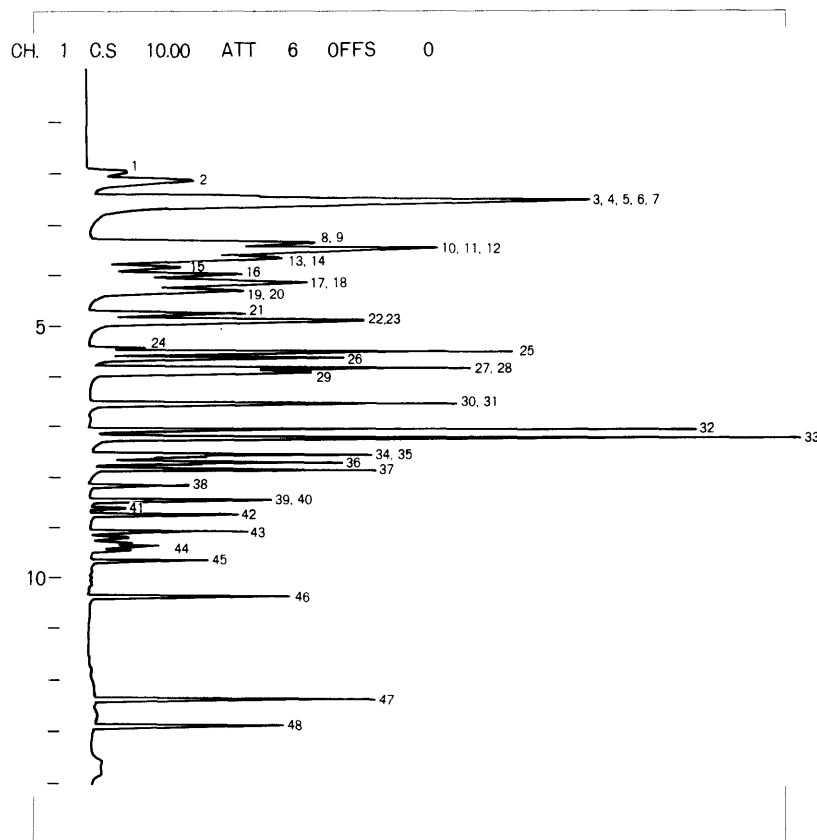


図2 各種有機溶剤のガスクロマトグラム (カラム: DB-1701)

DB-1701

1. メタノール
2. エチルエーテル
3. アセトン
4. イソプロピルアルコール
5. 酢酸メチル
6. ジクロルメタン
7. n-ヘキサン
8. 1,2-ジクロルエチレン
9. 酢酸エチル
10. 1,1,1-トリクロルエタン
11. メチルエチルケトン
12. 四塩化炭素
13. クロロホルム
14. 2-ブタノール
15. テトラヒドロフラン
16. 酢酸イソプロピル
17. 1,2-ジクロルエタン
18. イソブチルアルコール
19. エチレングリコールモノメチルエーテル
20. トリクロルエチレン
21. 1,4-ジオキサン
22. 1-ブタノール
23. 酢酸プロピル
24. エチレングリコールモノエチルエーテル
25. トルエン

26. メチルイソブチルケトン
27. テトラクロルエチレン
28. 酢酸イソブチル
29. イソペンチルアルコール
30. 酢酸ブチル
31. メチルブチルケトン
32. クロルベンゼン
33. m-, p-キシレン
34. 酢酸イソアミル
35. n,n-ジメチルホルムアミド
36. o-キシレン
37. スチレン
38. シクロヘキサノール
39. 酢酸ペンチル
40. エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
41. エチレングリコールモノブチルエーテル
42. シクロヘキサノン
43. 1,1,2,2-テトラクロルエタン
44. メチルシクロヘキサノール
45. メチルシクロヘキサノン
46. o-ジクロルベンゼン
47. o-クレゾール
48. m-, p-クレゾール

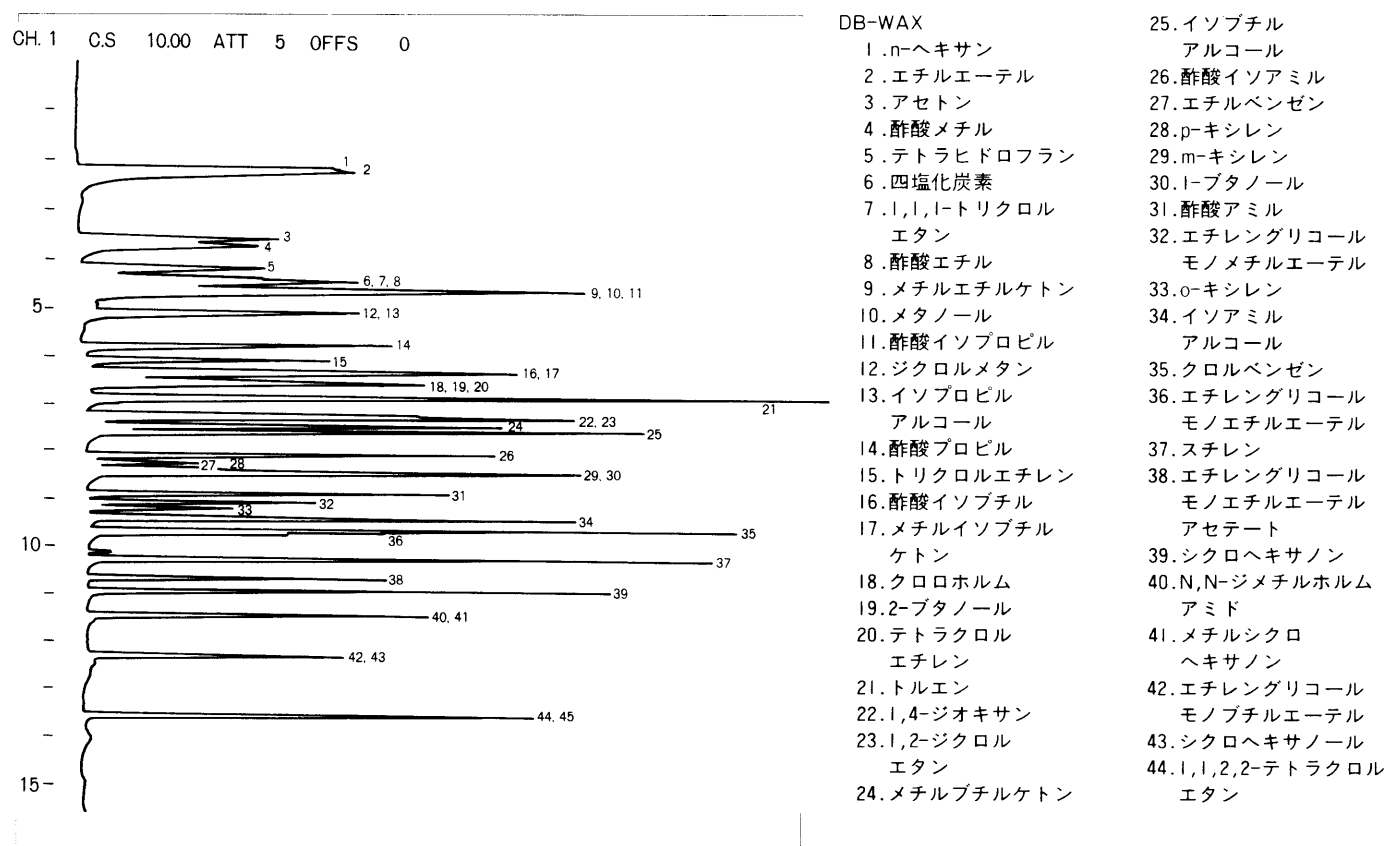


図3 各種有機溶剤のガスクロマトグラム (カラム: DB-WAX)

表3 各種有機溶剤の保持時間及び相対保持時間

有 機 溶 剤	分子量	比 重	沸 点	DB-1		DB-WAX		DB-1701	
				保持時間 〔min〕	相対時間 〔-〕	保持時間 〔min〕	相対時間 〔-〕	保持時間 〔min〕	相対時間 〔-〕
●第1種有機溶剤									
1.クロロホルム	119.4	1.498	61	4.150	0.558	6.493	0.946	3.72	0.661
2.四塩化炭素	153.8	1.594	77	5.353	0.720	4.460	0.650	3.58	0.636
3.1,2-ジクロルエタン	99.0	1.253	83	4.720	0.635	7.243	1.055	4.23	0.751
4.1,2-ジクロルエチレン	96.9	1.450	60	4.759	0.640	6.008	0.875	3.45	0.613
5.1,1,2,2-テトラクロルエタン	167.9	1.595	147	9.746	1.311	13.580	1.978	9.28	1.648
6.トリクロルエチレン	131.4	1.456	87	6.003	0.807	6.073	0.885	4.38	0.778
7.二硫化炭素	76.1	1.293	46						
●第2種有機溶剤									
8.アセトン	58.1	0.791	56	2.043	0.275	3.583	0.522	2.62	0.465
9.イソブチルアルコール	74.1	0.802	108	4.460	0.600	7.613	1.109	4.23	0.751
10.イソプロピルアルコール	60.1	0.786	82	2.170	0.292	5.100	0.743	2.62	0.465
11.イソペンチルアルコール	88.1	0.819	132	6.666	0.896	9.396	1.368	6.03	1.071
12.エチルエーテル	74.1	0.719	35	2.413	0.325	2.246	0.327	2.21	0.393
13.エチレングリコールモノエチルエーテル	90.1	0.931	135	6.153	0.827	9.720	1.416	5.53	0.982
14.エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	132.2	0.975	145	9.623	1.294	10.656	1.552	8.65	1.536
15.エチレングリコールモノブチルエーテル	118.2	0.901	171	9.963	1.340	12.306	1.792	8.79	1.561
16.エチレングリコールモノメチルエーテル	76.1	0.966	125	4.720	0.635	9.066	1.320	4.38	0.778
17.o-ジクロルベンゼン	147.0	1.297	179	12.456	1.675	13.580	1.978	10.59	1.881
18.キシレン o-	106.2	0.881	142	9.963	1.340	9.186	1.338	7.89	1.401
キシレン m-	106.2	0.868	139	9.490	1.276	8.456	1.232	7.40	1.314
キシレン p-	106.2	0.861	138	9.490	1.276	8.380	1.221	7.40	1.314
19.クレゾール o-	108.1	1.047	191	11.154	1.500	20.715	3.017	13.13	2.332
クレゾール m-	108.1	1.034	202	11.385	1.531	22.946	3.342	13.13	2.332
クレゾール p-	108.1	1.034	203	11.385	1.531	23.200	3.379	12.61	2.240
20.クロルベンゼン	112.6	1.106	132	8.990	1.209	9.646	1.405	7.23	1.284
21.酢酸イソブチル	116.2	0.876	116	7.436	1.000	6.360	0.926	5.97	1.060

(表3 続き)

有機溶剤	分子量	比重	沸点	DB-I		DB-WAX		DB-1701	
				保持時間 (min)	相対時間 (-)	保持時間 (min)	相対時間 (-)	保持時間 (min)	相対時間 (-)
22. 酢酸イソプロピル	102.1	0.872	90	5.136	0.691	4.653	0.678	4.08	0.725
23. 酢酸イソペンチル	130.2	0.870	142	9.490	1.276	8.096	1.179	7.72	1.371
24. 酢酸エチル	88.1	0.901	77	4.150	0.558	4.460	0.650	3.45	0.613
25. 酢酸ブチル	116.2	0.883	126	8.170	1.099	7.330	1.068	6.69	1.188
26. 酢酸プロピル	102.1	0.887	102	6.003	0.807	5.780	0.842	5.00	0.888
27. 酢酸ペンチル	130.2	0.875	149	10.063	1.353	8.886	1.294	8.65	1.536
28. 酢酸メチル	74.1	0.934	56	2.656	0.357	3.716	0.541	2.62	0.465
29. シクロヘキサノール	100.2	0.968	161	9.407	1.265	12.306	1.792	8.36	1.485
30. シクロヘキサノン	98.2	0.947	156	9.407	1.265	10.946	1.594	8.94	1.588
31. 1,4-ジオキサン	88.1	1.033	101	6.153	0.827	7.243	1.055	4.85	0.861
32. ジクロルメタン	84.9	1.327	40	2.656	0.357	5.100	0.743	2.62	0.465
33. N,N-ジメチルホルムアミド	73.1	0.945	153	7.110	0.956	11.456	1.669		
34. スチレン	104.2	0.907	146	9.843	1.324	10.266	1.495	8.02	1.425
35. テトラクロルエチレン	165.8	1.624	121	8.396	1.129	6.573	0.957	5.97	1.060
36. テトラヒドロフラン	72.1	0.899	66	4.460	0.600	4.173	0.608	3.92	0.696
37. 1,1,1-トリクロルエタン	133.4	1.325	74	4.913	0.661	4.460	0.650	3.58	0.636
38. トルエン	92.1	0.872	111	7.436	1.000	6.866	1.000	5.63	1.000
39. n-ヘキサン	86.2	0.659	69	4.150	0.558	2.197	0.320	2.62	0.465
40. 1-ブタノール	74.1	0.810	118	5.136	0.691	8.456	1.232	5.00	0.888
41. 2-ブタノール	74.1	0.803	100	3.890	0.523	6.573	0.957	3.72	0.661
42. メタノール	32.0	0.793	65	1.240	0.167	4.653	0.678		
43. メチルイソブチルケトン	100.2	0.803	116	6.666	0.896	6.360	0.926	5.77	1.025
44. メチルエチルケトン	72.1	0.826	80	3.676	0.494	4.653	0.678	3.58	0.636
45. メチルシクロヘキサノール	114.2	0.930	168						
46. メチルシクロヘキサノン	112.2	0.925	165	10.750	1.446	11.456	1.669	9.86	1.751
47. メチルブチルケトン	100.2	0.830	128	7.636	1.027	7.483	1.090	6.69	1.188
●その他 エチルベンゼン	106.17	0.867	136.2	9.407	1.265	8.260	1.203		

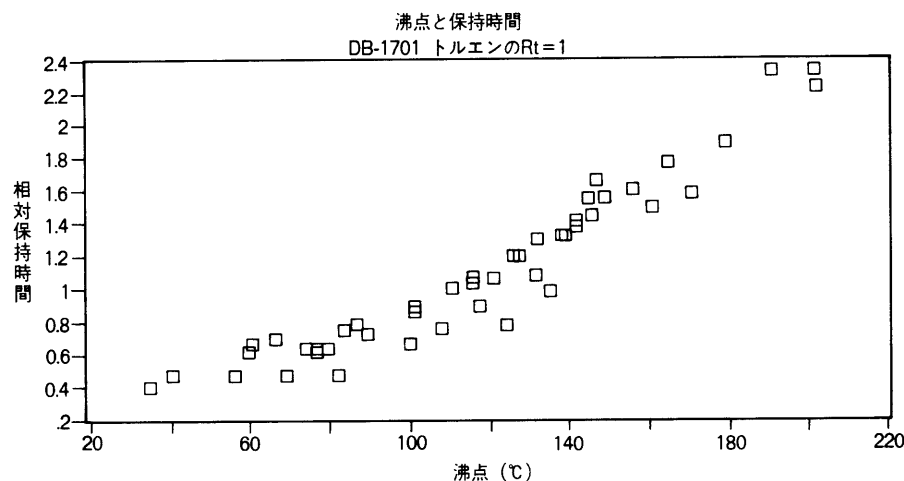


図4 DB-1701による各有機溶剤の沸点と保持時間の関係

機溶剤を分離定量することができた。

4. おわりに

ワイドボアキャピラリーガスクロマトグラフを用いて、多成分同時分析を高感度かつ簡便に行うことができた。ワイドボアキャピラリーガスクロマトグラフ法は、混合有機溶剤の作業環境測定に有効な手段であると考えられる。

作業環境測定結果の評価方法の告示によって、作業環境の管理区分が決定され、行政措置が施されることにな

ったため、作業環境測定に対し、より正確な測定方法が要求されるようになった。さらに、測定対象有機溶剤が大幅に追加されたので、効率よく測定値を得るためには多成分同時分析方法が要求されるようになった。ワイドボアキャピラリーGCは、これらの2つの要求を満足でき、従来の充填カラムによるGCと比べて、分離能及び感度とも優れているので、これからの作業環境測定の精度向上のために不可欠な機器と考える。

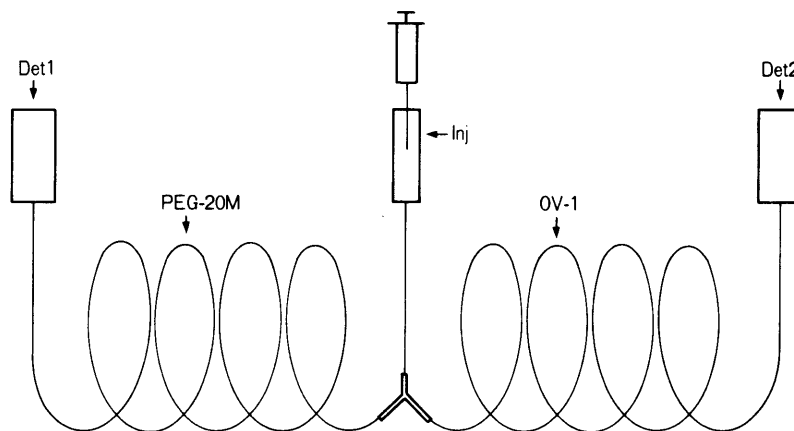


図5 三方コネクタによるカラムの接続例

今後の展望として、キャピラリーカラム(ワイドボアキャピラリーカラムを含む)は、熔融シリカカラム用ガラス製コネクタにより簡単に接続することができるため、図5のように三方コネクタで接続し、異種カラム(例えば、DB-1とDB-WAX)、または異種検出器(例えば、FIDとECD)を取り付けることにより、一度の試料注入でカラムや検出器を変えることなく、より多成分の検出や同定を行うことができると考える。

作業環境測定分野では、作業内容の複雑化に伴い測定対象物質の増加が考えられるため、FID、ECD等の検出器に加え、定性能力のある検出器としてGC-MSの必要性がでてくると考える。

終わりに本研究の実施にあたり、御指導、御校閲をいただいた岡山大学医学部公衆衛生学教室の緒方正名教授に対し深く感謝の意を表す次第である。

参考文献

- 1) 労働省法律第37号 昭和63年5月17日：労働安全衛生法第65号(作業環境測定)(1988)
- 2) 労働省告示第78号 昭和63年9月1日：作業環境測定基準の一部改正(1988)
- 3) 労働省法律第37号 昭和63年5月17日：労働省安全衛生法の一部改正(1988)
- 4) 労働省令第26号 昭和63年9月1日：有機溶剤中毒予防規則等の一部改正(1988)
- 5) 労働省：労働省告示第79号 昭和63年9月1日(1988)
- 6) 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) (社)日本作業環境測定協会(1984)
- 7) 日本規格協会：JIS K 0088 排ガス中ベンゼン分析法(1983)
- 8) Hyver K. J. 編、細川秀治訳：キャピラリーガスクロマトグラフィー 第3版 横河電機株式会社 科学分析事業部(1990)

※新製品紹介※

日立分析情報 ネットワークシステム

液体クロマトグラフ(以下、液クロと略記)などの分析機器から得られる分析結果を、ネットワークを利用して効率よく管理する「分析情報ネットワークシステム」を紹介する。

小規模の試験・研究所などでは、分析機器での種々の分析条件の設定や分析結果の管理・保存は手作業で比較的簡単に行うことができる。品質管理などの目的で数十台の分析装置を使用し

ている場合には、分析条件の設定や分析結果の管理・保存を手作業で行うことは大変なことである。さらに転記ミスなどの人為的な間違いも起きてくる。このような人手による作業の煩雑さ・不確実さを一掃し、効率的なデータ解析および管理を行うことのできるシステムが「分析情報ネットワークシステム」である。

1. 特長

- (1) 汎(はん)用のネットワーク/LAN (IEEE802.3/10BASE2)を使用しているため、上位のネットワークとの接続が容易である。
- (2) 前処理まで含めた「自動分析システム」との組み合わせにより、真のラボラトリーオートメーション化が実現できる。

(3) 液クロ以外のさまざまな分析機器(分光光度計、質量分析計など)との接続が可能である。

(4) システム対応により、さまざまな要求にこたえられる。

2. 応用例

- (1) 医薬品の製造・品質管理システム
- (2) 石油製品での不純物分析システム
- (3) 各種食品添加物の試験システム
- (4) 試験・研究室での実験・試験のデータ管理システム
- (5) 各種構造解析装置(UV, IR, NMR, MS)との結合による構造解析システム

日立製作所ではこのような分野での「ネットワーク」の利用によるシステム化の手助けをする。(本田 俊哉 記)

解 説

顕微分光光度計とその応用

Microscopic Spectrophotometer and Applications

松井 繁* 御法川 雅恵**

(平成2年12月3日受理)

1. はじめに

分光光度計はすでに広く普及しており、あらゆる分析室で見受けることができる。これらで測定される試料の最小量(寸法)は液体で50 μ l程度、固体では測定光束をピンホールで絞っても直径0.5 mm程度の試料が限界である。さらに小さい試料について、分光分析を行いたいという要求は決して新しいものではなく、分光光度計と光学顕微鏡を組み合わせ測定光束をより小さく絞る試みは古くから行われてきた¹⁾。これらは主に生物細胞を対象としたものであったが、顕微鏡も専用の特種なものを用い、構造も複雑で高価であったことから、普及するには至らず限られた研究者たちだけに用いられていた。

近年、分光器の小形・軽量化が進んだことにより、市販の光学顕微鏡をベースにした顕微分光光度計が可能となり、価格・操作性の面でもようやくルーチン分析に使えるようになってきた。また、高集積度化の進む半導体産業を中心として、顕微分光分析を必要とする需要もますます高まってきた。日立製作所では1988年に、顕微分光光度計として初めてイメージインテンシファイア付きホットダイオードアレイ検知器を採用することによって微弱な顕微鏡下での蛍光分析まで可能にしたU-6000形顕微分光光度計を発表した。

2. U-6000形顕微分光光度計の概要

U-6000形の外観を図1に示す。本装置は光学顕微鏡の上部に配置した分光器ユニットと、この制御・データ収集を行うコントロールユニット、および操作・表示を行うデータステーション(パーソナルコンピュータ)から成る。光学顕微鏡では、対物レンズによって拡大された試料の像が得られるが、一般に顕微分光光度計ではこの像面に測定視野を制限するピンホールを置き、試料像のうち限られた領域(U-6000形では100 $\times$ 対物レンズ使用時に試料面上で ϕ 3 μ mに相当)だけの光を分光器に導いて、その部分のスペクトルを得る。ここで得られるスペクトルは、顕微鏡の証明方式により、透過スペクトル、反射スペクトル、または蛍光スペクトルとなる。図2にこれらの照明方式の違いを示す。光学顕微鏡のタイプおよびアクセサリの選択により、これらの照明方式のうち必要なものを用いることができる。透過照明は一般にステージ上の試料の下部から照明光を当て、試料を透過した光を対物レンズでとらえる。ほぼ平行な光

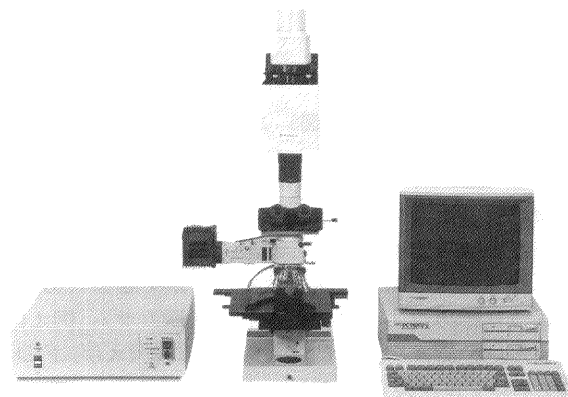


図1 U-6000形日立顕微分光光度計

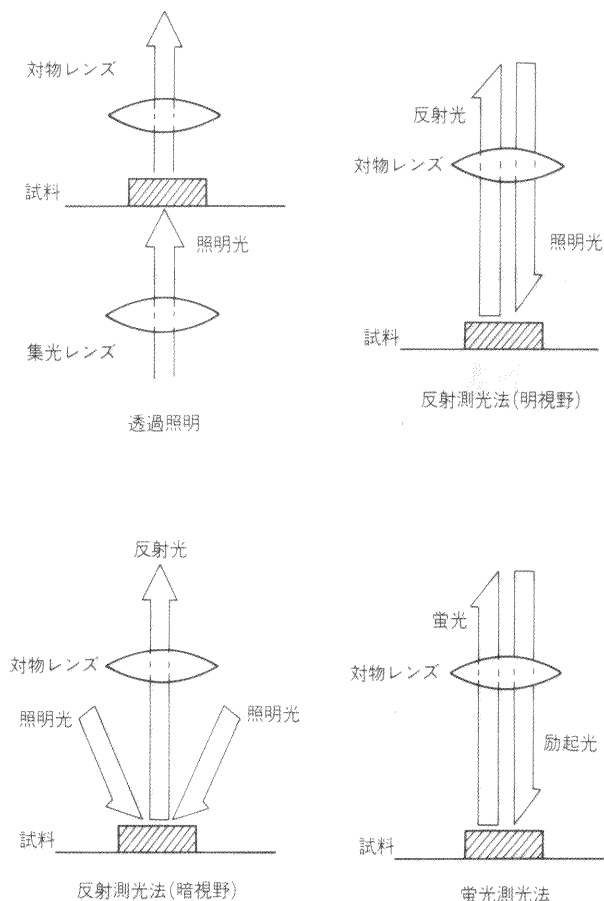


図2 光学顕微鏡の照明方式

* 株式会社 日立製作所 那珂工場 分析システム部
 ** 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

束が試料に照射される通常の分光光度計と異なり、照明光束の広がり角が大きい(特に高倍率の場合)ので、注意が必要ことがある。落射照明では対物レンズを通して試料を上部から照明し、試料からの反射光を再び対物レンズでとらえる。落射照明には明視野照明と暗視野照明の2種類がある。明視野照明は入射角＝反射角の関係の成り立つ正反射光を主にとらえるモードで、落射照明は逆にこの正反射光をできる限り避け、散乱反射光を主にとらえるモードであり、通常の分光光度計で積分球を用いて測定したものに近い拡散反射スペクトルが得られる。透過照明および落射照明の光源にはハロゲンランプが用いられる。最後に蛍光照明は、光路は明視野落射照明と同様に対物レンズを通して試料に励起光を照射するが、再び対物レンズでとらえる対象は試料から発生する蛍光である。この際、励起光の散乱光も試料から返ってくるので、励起光と蛍光の波長差を利用してこれを除去するために励起光カットフィルタを置く。蛍光照明には一般に超高圧水銀灯を用い、励起フィルタを交換することにより、励起波長を選択することができる。使用可能な励起波長は主に365 nm、405 nm、436 nm、および546 nmの4種類で、順におおのUV励起、V励起、B励起およびG励起のように呼ばれる。紫外領域にある365 nm UV励起を使うためには、専用の対物レンズなどが必要となる。図3にこれら種々の照明方式を用いて行われる測定内容を示す。この中で、微小有機試料の高感度検出法として最近注目されているのが、顕微蛍光分析である。次章以下に本装置を用いて実施されている代表的な応用分野について紹介する。

3. 半導体分野への応用

LSIの微細化に伴い、製造工程で発生する異物に起因する歩留り低下が問題となっており、製造ラインのクリーン化が大きな課題となっている。クリーン度向上の根本対策を

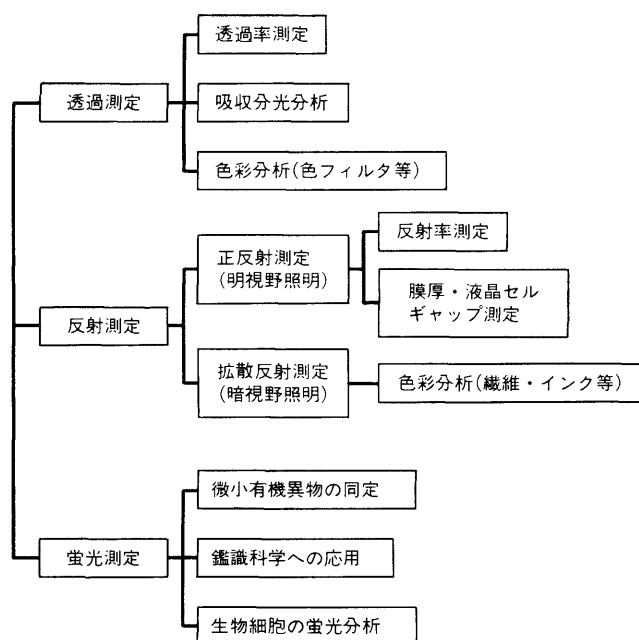


図3 顕微分光分析の測定対象

行うためには、これらの異物が何であるか、どこから由来したかを調べることが必要である。従来、無機物に対してはエネルギー分散形X線分析など種々の元素分析手法が実用化されているが、有機異物に対しては有効な分析手法の確立が立ち遅れていた。顕微蛍光法は有機物質の分子構造解析まではできないものの、表1に示すように1 μm程度の異物にまで適用可能な感度の高さと、測定の容易さが特徴であり、微小有機異物分析の有力な手段として注目されている。

代表的な異物である防塵(じん)服の繊維、剥離した皮膚、ポジ形ホトレジストの蛍光スペクトルを図4に示す。このように蛍光分析では各物質ごとに固有のスペクトルパターンが見られることから、パターンの違いによって物質の識別が可能になる。この識別をコンピュータが自動的に未知スペクトルとあらかじめ測定してフィルタに保存された各標準物質のスペクトルを照合し、どの程度一致しているかの尺度(標価点)を算出するようにしたもののがスペクトル検索プログラムである。U-6000形では測定データに含まれる情報量を最大限に利用するため、測定したスペクトルの全波長のデータを用いてパターン認識を応用した手法で評価点を計算しており、高い識別能力を持つ。

表1 有機物分析手法の比較

分 析 法	有機物 情報量	測定領域	測定の 障 害	備 考
核磁気共鳴法	◎	×	大	mgオーダの試料必要 試料の抽出が必要
顕微ラマン法	◎	1 μm～	大	蛍光を発生する試料 は測定困難
顕微赤外法	◎	7 μm～	小	測定領域が小さく絞 れない
顕微蛍光法	◎	1 μm～	小	構造解析不可である が有機物の同定可能 測定が容易

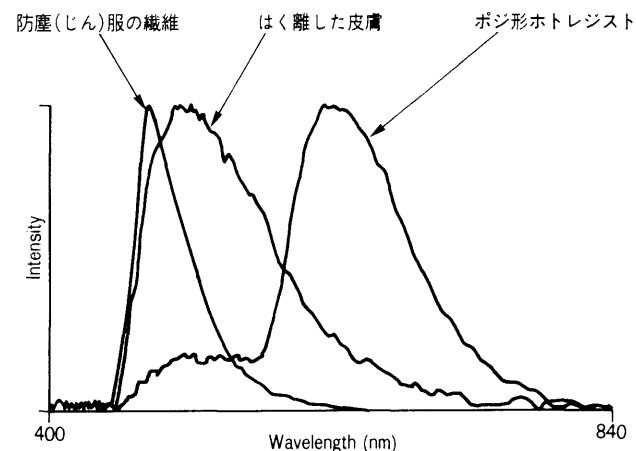


図4 蛍光による異物分析の原理 (励起: 404.7nm)

表2 クリーンルームの浮遊異物分析結果

微小異物の種類	個 数	割 合
はく離した皮膚	43	69.3%
防塵(じん)服の繊維, マスク, 手袋	6	9.7%
ウェーハケース, カセット	4	6.5%
ポジレジスト	4	6.5%
蛍光を発しなかったもの	5	8.0%
計	62	100.0%

本装置を用いて解析を行った一例を表2に示す。²⁾この例はクリーンルーム内46時間放置したウェーハに付着した異物のうち62個を無作為抽出して蛍光分析したもので、この場合、人体発塵(じん)が大きい割合を占めていることがわかる。また、蛍光を発しなかった、すなわち蛍光分析が適用できなかったものがわずか8%しかなく、蛍光分析の有効性が示されている。

4. 液晶表示パネル評価への応用

液晶表示パネルの技術革新は目覚ましく、最近ではTFTアクティブマトリックス方式で10インチフルカラー表示のものが実用化されてきている。これらの表示品質を左右するファクターとして、液晶層の厚みであるセルギャップの管理および赤・緑・青の三原色から成るカラーフィルタの色特性があり、アクティブマトリックス方式ではパネル中の微小異物が歩留り向上に大きく影響する。U-6000形(高感度タイプ)では図5に示すように、透過・反射・蛍光の各照明モードで測定ができ、1台でこれら3項目の評価が可能である³⁾。

(1) セルギャップ測定

空セル(液晶を充填する前の空気層の状態)は言うまでもなく、従来困難であるとされていた液晶を入れた状態で、しかもカラーフィルタの付いたものでもセルギャップの高精度測定が可能である。

(2) カラーフィルタの色彩分析

一辺が約100 μm 程度の各絵素ごとにカラーフィルタの色特性評価が可能で、三刺激値X, Y, Z, 色度座標(X, Y)などが自動的に計算される。

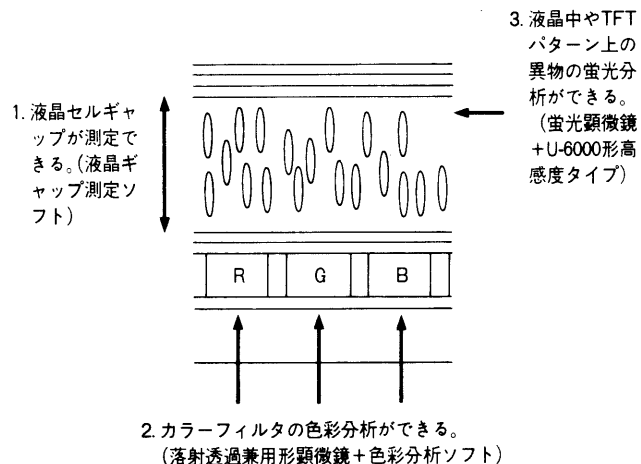


図5 U-6000形による液晶表示パネル評価

(3) 微小異物の蛍光分析

半導体の場合と同様に、蛍光分析による有機異物の同定が可能であるが、特に液晶表示パネルの場合、2枚のガラスの間に存在する異物をガラス越しに測定可能なため蛍光法は非常に有効である。

5. 鑑識科学への応用

顕微分光法は犯罪鑑識での繊維、塗料、トナーなど色を特徴とした物質の有効な同定法として注目されてきている。ここでは日常頻繁に用いられている朱肉の異同識別(銘柄の同定)への応用例⁴⁾を取り上げて紹介する。

朱肉の非破壊分析法として顕微FT-IRによる異同識別の報告がなされているが⁵⁾、まだ例は少ない。これまでの有機成分の非破壊分析法では、下地の紙の影響が大きく実用は難しかった。その点、顕微蛍光法は下地や試料の表面状態の影響を受けにくいことから、同定手法として有効であると考えられ、以下の項目について検討した。

(1) 励起波長の選択

励起光の強度および励起効率の点でUV励起(365 nm)が有利であった。またUV励起では図6に示すように紙からの蛍

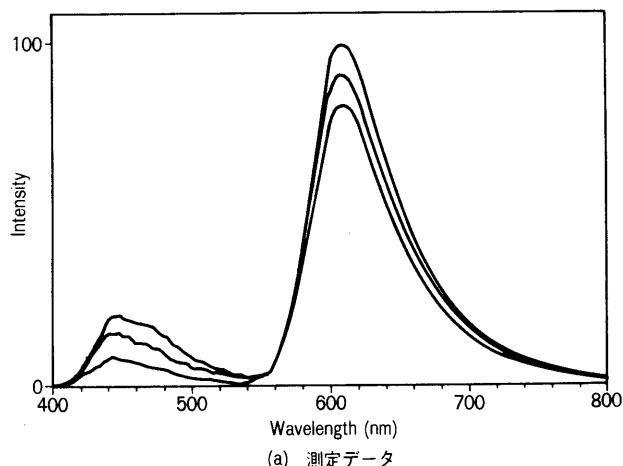
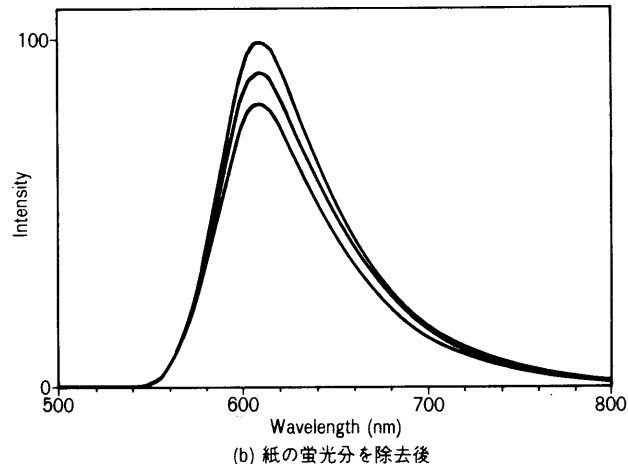
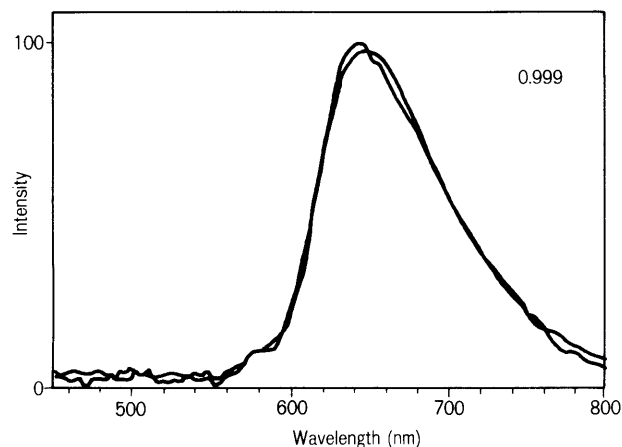
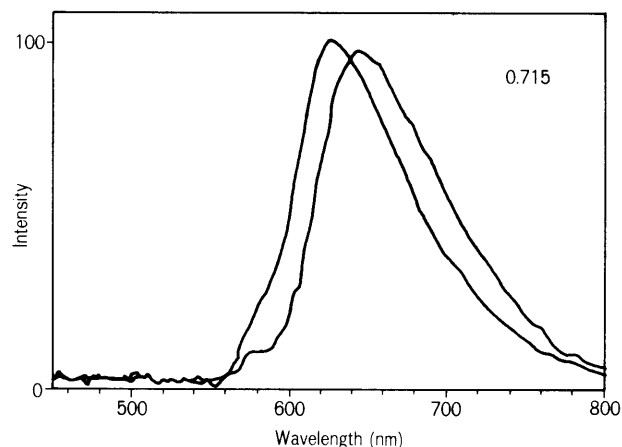


図6 朱肉の蛍光スペクトル

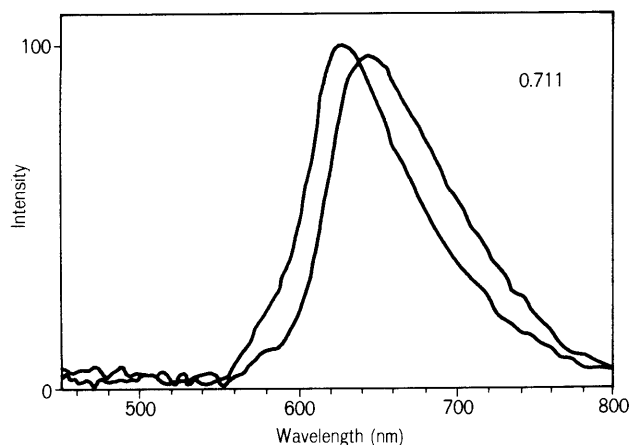




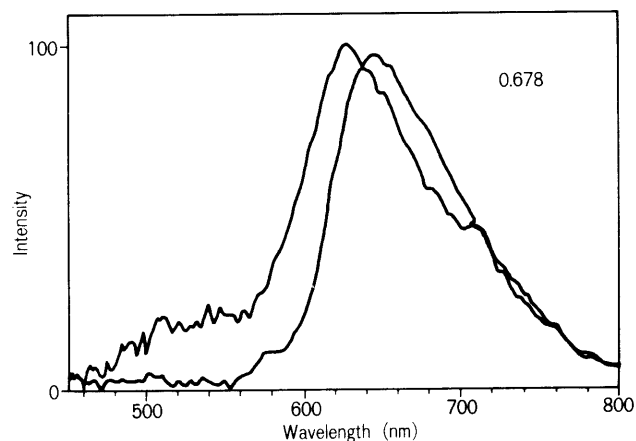
1. チュウゴクセイ-5



2. チュウゴクセイ-3



3. チュウゴクセイ-4



4. チュウゴクセイ-2

図7 朱肉の検索結果

光と朱肉からの蛍光が短波長側と長波長側に独立したピークとなっており、差スペクトル処理によって朱肉だけの蛍光スペクトルを得ることができ、UV励起が適することがわかった。

(2) 下地からの影響

下地の紙として和紙や上質紙等種々の場合が想定される。一部の朱肉で成分である油脂などの浸み込み具合によって紙の種類で差が見られたが、同種類の紙上では測定位置を変えてもスペクトルの変化は小さく、同定の際に同様の下地を用いて標準データを作成すればよいことがわかった。

(3) 経時変化

捺(なつ)印後4か月経過しても蛍光強度の低下はあるもののスペクトル形状に大きな変化はなく同定上問題はなかった。

最後に実際に日本製の朱肉8種類と中国製の朱肉5種類を和紙上に捺印した標準の朱肉をデータベースとし、銘柄が既知の実試料の同定を行って得られた上位四つの朱肉と実試料のスペクトルを重ね書きした結果を図7に示す。正しい銘柄が高い評価点(0.999)で出力されている。本分析手法は朱肉のほか、ボールペンなどインクの固定にも応用で

きる^{6),7)}。

6. おわりに

顕微分光光度計は歴史的には古いにもかかわらず、ルーチン分析に使われるようになったのはごく最近であり、ここで紹介したようなアプリケーションも始まったばかりである。日立製作所では最近U-6000形の感度をさらに向上させたU-6500形顕微分光光度計を発表したが、感度の向上はさらに微小な試料への対応や、光に弱い生物試料などへの対応を可能にするなど、応用分野をますます拡大できるものと思われる。

最後に、朱肉の分析で多大なご協力をいただいた茨城県警察本部科学捜査研究所の笹川 薫氏に対し深く感謝する。

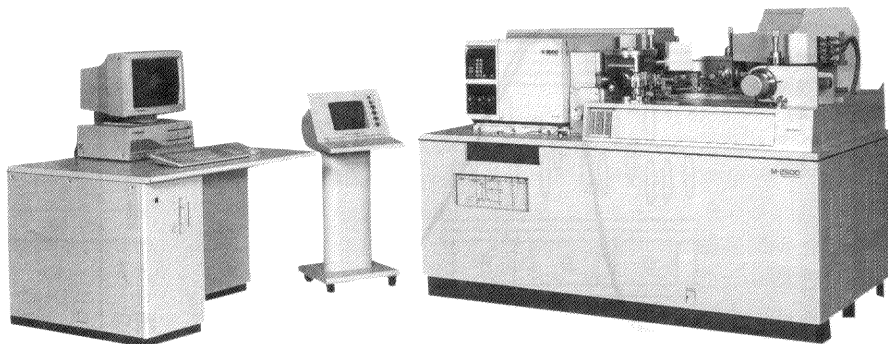
参考文献

- 1) 吉永編：応用分光光学ハンドブックpp.746～750(1973)
- 2) 笹田，外：分析化学会第39年会講演要旨集1W03(1990)
- 3) 日立テクニカルデータ：UV-VIS No94
- 4) 御法川，外：分析化学会第39年会講演要旨集3I05(1990)
- 5) 倉田正治：Act.Crim.JAPON,56(1)：19～29(1990)
- 6) 日立テクニカルデータ：UV-VIS No103
- 7) S.Matsui, et al.:Pitt Conf.on Anal Chem, paper # 395, New York, NY (Mar. 1990)

新製品紹介

M-2500形 日立二重収束 質量分析計

M-2500形は、21世紀に向かって、バイオテクノロジー分野での生体内細胞間の情報伝達や神経系、免疫系の機能維持などのメカニズムをつかさどる生体高分子の分析をエレクトロスプレーイオン化法によって容易に実現した質量分析計である。特に従来測定が困難であった分子量1万を超えるタンパク質、糖などの分析を容易に行うことができる。さらに、コンピュータによる自動調整はもちろん、わかりやすい日本語表示とマルチウインドウ、レポート作成機能によって分析条件の設定から報告書の作成まで簡単な操作で行うことができるようになった。



1. 特 長

- (1) エレクトロスプレーイオン化装置の搭載により、ペプチド、タンパクの測定が容易である。
- (2) 日本語処理とマルチウインドウ機能およびレポート作成機能により、測定から報告書の作成まで容易に行える。
- (3) 光磁気ディスクの採用により最大6,400万本のピークを記憶できる。

2. 主な仕様

- (1) 最高分解能：M/ Δ M40,000以上
- (2) 感 度：メチルステアレート
0.03ngでSN比 ≥ 10
- (3) 質量範囲：m/z 1~2,500(加速電圧3 kV時)
- (4) 最大加速電圧：4 kV

3. 適用分野

バイオテクノロジー、医学、薬学、環境化学、合成化学など。

(中川勝博 記)

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>

那珂工場が創立30周年を迎えるに当たってのご挨拶を掲載させて頂きました。この30年間に電子回路1つをとっても真空管がICに変わり、さらに超LSIになりマイコンが定着するという激変の時代であったと思います。本誌はVol.34が示す通り創刊34年目になります。装置の発展ほどの華やかさはありませんが本誌も時代を反映して変遷して来ました。特定のテーマを掘り下げる特集形式や季刊から隔月刊に変えたことなどです。ご提言やご感想を頂くことが時々あります。本誌改善のための貴重な指針であると共に編集者にとって励みにもなっています。(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
テクノロジーサーチセンター
〒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
科学システム企画開発部
〒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
MAR./APR. 1991 VOL.34 NO.2

発行 平成3年3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