

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

HITACHI

Feb./Mar. 1994
VOL.36 No.2

目次

巻頭言

新しい環境基準の施行に向けて……鈴木 繁 -1

報文

細胞におけるカロテノイドの役割と地球環境—
紫外線防御と光合成……………三宅 守 -3
フローインジェクション法による全窒素、全リン
およびフェノール類の分析……………黒石 忠文 -8

解説

上水の法令改正と日立製作所の対応
……………原田 勝仁 -14
日立GC/三次元QMSの紹介……………望月 康平 -17
日立製作所の環境への取り組み……………宮寺 博 -21
日立科学機器(HPLC)分析支援エキスパート
システムの紹介……………橋本 正雄 吉田 慎
浜野 吉政 佐久間 晃子 田上 孝一 -23
めっき液分析システム
……………本田 俊哉 黒石 忠文 前小屋 千秋 -27

新製品紹介

マルチメソッド HPLCシステム……………20
L-8500A形 日立高速アミノ酸分析計……………20
HPLC高感度検出器シリーズ……………20
日立D-1500形データ処理装置……………20
メタノール自動車排ガス分析装置……………32
FB-4080/2000形集束イオンビーム……………32

技術資料 新刊紹介

テクニカルデータ最新版ダイジェスト……………12

ラウンジ

マトリクスモディファイヤーの働きを観る……………16

トピックス

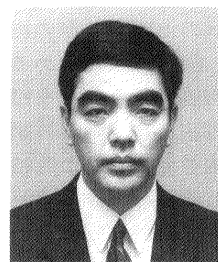
・日本分析化学会 第42年会開催……………2
・第5回 北京分析試験学術報告
および展覧会開催……………2
・環境分析(水質)セミナー各地で開催……………7
・科学機器展(大阪)開催……………7
・東北科学機器展開催……………7
・日製産業 森の里テクノプラザの紹介……………7
・第25回日本臨床検査自動化学会展開催……………11
・日本生化学会付設展示会開催……………11
・ニューアース'93開催……………22
・学会発表ミニファイル……………30

巻頭言

新しい環境基準の施行に向けて

Toward the Enforcement of New Environmental Water Quality Standards

鈴木 繁*



水質保全行政をすすめる際の行政上の目標である環境基準(ここでは健康項目をいう)は、昭和45年にシアンなど7項目について設定され、全公共用水域に適用されるとともに、その後、メチル水銀から総水銀、アルキル水銀への改定、PCBの追加などを経て、昭和50年以降は9項目について監視などが行われてきた。

水質汚濁防止法によるこれまでの排水規制の徹底を反映して、環境基準の不適合率は、昭和46年度の0.63%が平成3年度には0.02%となり、問題のないレベルを達成するに至っている。一方、近年、各種化学物質が生産・使用されるとともに、分析技術の著しい進歩ともあいまって様々な化学物質が環境水中から濃度の差はあれ検出される時代を迎えている。

こうした動きを反映し、国際的にはWHO(世界保健機関)の「飲料水質ガイドライン(1984年版)」やEPA(米国環境保護庁)の水質基準の改正作業が、国内では厚生省による水道水質基準の改正に向けた検討がすすめられてきた。

環境庁では、こうした状況を踏まえて、有害化学物質による水環境の汚染を通じた国民の健康への影響を未然に防止するため、総合的な対策を講じる必要がある時期を迎えたとの認識のもと、中央公害対策審議会(以下、「中公審」という)答申(5.1.18)を踏まえて、平成5年3月8日に環境基準の告示改正を行ったところである。

今回の改正は、健康影響についての知見の集積を踏まえ発ガン性の疑われる有機塩素化合物、ゴルフ場農薬など15項目の追加、既定項目のうち鉛、ひ素の基準値の強化および環境水では昭和46年以降検出されていない有機リンを環境基準項目から削除すること(ただし、有機リンのうち生産、使用されているEPNについては要監視項目として引き続き監視することとする)などが主な内容となっている。中公審の健康環境基準専門委員会の審議では、主として健康影響などに関する知見、公共用水域や地下水における検出状況、わが国における当該物質の生産・使用状況等を踏まえて、追加項目などやそれらの基準値が設定された。なお、今回は人の健康の保

* 環境庁水質保全局水質規制課長

護という観点から環境基準の改正が行われたが、今後の課題として、水生生物や生態系に対する影響を考慮した環境基準の設定などについて、早急に検討していく必要があると指摘されている。

改正された環境基準の運用上留意すべき事項として、環境基準の達成状況の評価を年間平均値によることとしている点があげられる(但し、全シアンだけは、急性毒性の観点から最大値評価とした)。しかしながら、運用面では安全をみて個々の測定値が環境基準を超過した場合は、原因の究明を行うとともにその後の推移を監視するなどの対策を行うこととしている。分析する側での留意すべき点としては、年間平均値の算定に当たって、定量限界値以下をゼロとするのか、定量限界値を用いて平均するののかという点がある。これについては、平成5年3月8日付けの水質保全局長通達で「定量限界値を用いて算定すること」としている。

環境基準は、基準値と測定方法がセットで設定され運用されており、環境庁告示で具体的に示している。こうした測定方法の検討に当たっては、国立環境研究所の森田化学環境部長をチーフとし、機器メーカーや地方公共団体の分析関係者からなる作業グループにおいて、所定の濃度に調整した河川水や人工海水のサンプルを複数の分析機関で測定して、測定値の変動係数が10%以下におさまる測定方法を選定し、追加項目等に係る測定方法の原案作成が行われた。この原案について、更に中公審の測定方法分科会で審議の上環境基準の測定方法として定められている。

測定方法を定める際の基本的な考え方は、評価を年間平均値で行うことを踏まえ、基準値のおおむね $\frac{1}{10}$ まで測れる方法とし、科学技術の進歩にあわせて新しい機器による方法を導入することはもとより、既に設置されている機器でも前処理操作により活用可能な測定方法も採用することとして検討が行われた。その結果、項目によっては基準値の $\frac{1}{10}$ までの測定が難しい測定方法もあるが、一方、最新の機器を用いる測定方法では(購入に多額の費用を要するが)多項目を一斉分析できるといったメリットもある。

新項目についての河川などの水質の監視は、県や市等において水質汚濁防止法に基づく測定計画に位置づけられ、平成5年度後半から暫定的に開始される。地方公共団体や委託を受けて分析を行っている民間の分析機関においては、早い時期に機器の整備を行うとともに高度な機器を使いこなす職員の技術力の養成、測定環境の整備を行い、“厳密な精度管理”のもとでの分析値の水準確保に取り組むことが求められている。pptレベルの領域の測定となるので、従来にもまして実験室内の汚染防止、用いる機器や試薬、水などの信頼性への配慮が必要である。また、測定の際に溶媒として使用する物質が基準項目などになっていることもあり、今後新たな分析用の溶媒の開発なども検討される必要がある。各地の分析機関での精度管理体制の確立に格段の御尽力をお願いしたい。

なお、追加した環境基準項目に対応する排水基準や廃棄物の最終処分基準については、現在、中公審で審議中であるが、こうした化学物質を使用している事業場では、近く新たな排水基準などの適用があることを念頭に、工程や使用材料の見直しなど、所要の対策の検討をお願いしたい。また、分析機関にあつては、試験研究機関として洗浄施設などからの排水の管理に万全を期していただきたい。

化学物質は有用であり、その使用が避けられないとするなら、せめて細心の注意を払い“賢い使用”に心掛け、環境汚染を引き起こすことのない社会であることを望むものがあります。(注)排水基準については平成6年2月1日より新しい基準が施行されている。

筆者略歴

昭和46年 京都大学工学部衛生工学科卒
46年 厚生省(水道課)入省
49年~58年 環境庁水質規制課、宮城県環境衛生課、国土庁水資源計画課、滋賀県企業庁建設課を経て
58年 厚生省水道環境部計画課長補佐
60年 “ 水道整備課長補佐
62年 “ 地域計画室長(フェニックス計画担当)

平成4年1月~現職

Topics

日本分析化学会 第42年会開催さる

10月5日から7日まで上記年会在が広島大学で開催された。一般講演、ポスター発表を合わせて640件、研究懇談会、ワークショップを合わせて26件、登録人員1,500人と過去最高の値を記録し、今までにない盛会であった。並行して行われたシンポジウムもすばらしく、将来の分析化学がかくなつてほしいとの希望を抱かせた。

日立グループからは高田芳矩氏が技

術功績賞を、大越 繁氏、小嶋壽夫氏、小林憲雄氏、斎藤健吾氏、肥高 洋氏、堀越幸雄氏が有功賞を受賞した。また、発表も14件行った。

(保田和雄 記)

第5回北京分析測試学 術報告および展覧会開催

10月8日から13日まで展覧会が、9日から11日まで学会が開催された。日中質量分析の連合学会が合流したので、質量分析の発表は活発であった。原子スペクトル分析の中で、生体試料に関する分析は日中の値が大きく相違し、あらためて、生活している土壌の意義



を知らされた。

展覧会は延べ入場者数で2万3,000人と盛会であった。日立グループからは走査電子顕微鏡や蛍光光度計など8機種の展示を行った。厳しい質疑なども出されて盛会であった。

(保田和雄 記)

報 文

細胞におけるカロテノイドの役割と地球環境——紫外線防御と光合成

Function of Carotenoids in Cells with Relation to Environments of Earth. Protection against UV Light-induced Damage and Photosynthesis.

三室 守*

(平成 5 年 12 月 10 日 受理)

1. はじめに

最近「 β -カロテン (β -carotene)」という言葉に接する機会が多い。この物質は、緑黄色野菜やレバーに多く含まれ、人間の体内ではビタミンAの前駆体としての生理活性を持つことが知られている。しかし、昨今のこの物質に関する話題は少し違った様相を帯びている。

現在、地球を取り巻く大気にはフロンなどの影響でオゾンホールが形成され、地上に到達する紫外線の量が増え、特に北欧などでは皮膚癌の発生の危険性が指摘されている。また高齢化社会を迎え、人間の寿命の伸展とともに、加齢をもたらす原因の追及がなされている。 β -カロテンは、こうした現象に密に関係していると考えられている^{1),2)}。また植物では、 β -カロテンの合成を阻害すると枯死することが知られている。

β -カロテンはその化学構造が図1に示されるように、カロテノイド (carotenoid) と呼ばれるイソプレノイド構造を持つ C_{40} ポリエンのひとつである。誘導体も数多く存在する。以下の稿で、野菜から人間まで、その生命活動に深く関係したカロテノイドの機能、その反応機構を2, 3の代表例について検討する。

2. カロテノイドの分布、現存量

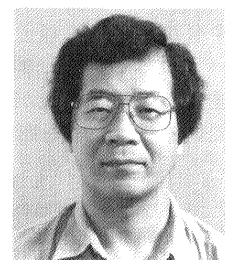
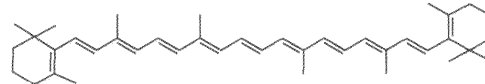
カロテノイドは、緑色植物、藻類や、ある種の細菌などにより合成される。現在天然には約600種類が存在することが知られている。高等植物、藻類には β -カロテンのように、両端に環構造を持つカロテノイドが存在し、細菌には環構造を持たないカロテノイドの存在も知られている。一方、動物は合成系を持たず、基本的には食餌に依存する。摂取したカロテノイドを代謝し、必要な誘導体に変化させている。エビ、カニの甲羅の紅、甘えびの卵の緑青、いくらの赤橙、などはカロテノイドに由来する。

カロテノイドの現存量は大きい。海洋での第1次生産は地球上のその約 $\frac{1}{3}$ といわれている。海洋において植物プランクトンは年間に約400億トンの有機化合物を生産する。その0.1%、約4,000万トンがカロテノイドである。1992年の日本での粗鋼の生産量は約1億トンであることと比較してその量が推測できる。

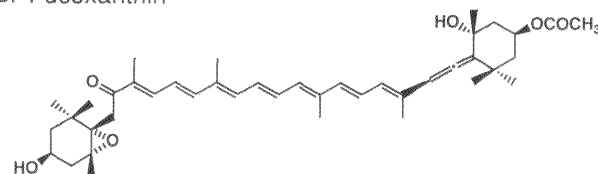
3. カロテノイドの生体機能

カロテノイドは幾つかの生体機能を持つが、動物、植物を問わず最も普遍的なものはラディカル分子 (有機フリーラ

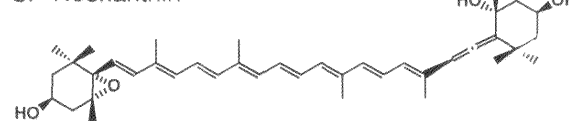
ディカル、スーパーオキシドアニオンラディカル、ヒドロキシラディカル)、一重項酸素や過酸化水素などの活性酸素の除去による生体防御機能である³⁾。また海洋プランクトン (例えば珪藻) や、褐藻 (例えばコンブ、ワカメ、ヒジキ) では、光合成のための光エネルギーを吸収してクロロフィル (chlorophyll) へ渡す「集光性アンテナ色素」としての機能をも併せ持つ^{4),5)}。

A. β -carotene

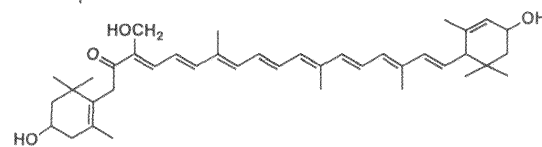
B. Fucoxanthin



C. Neoxanthin



D. Siphonaxanthin



E. Peridinin

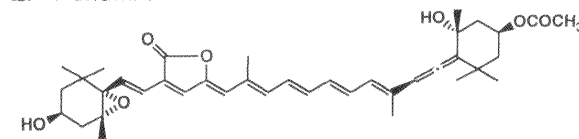


図1 カロテノイドの分子構造

β -カロテン(A)、フコキサンチン(B)、ネオキサンチン(C)、シフォンキサンチン(D)、およびペリディニン(E)を示す。

* 岡崎国立共同研究機構 基礎生物学研究所
細胞内エネルギー変換機構研究部門 助手

4. カロテノイドの生体防御機構

細胞内での代謝反応に伴って、ラディカル分子が不可避免的に生成する。また生体色素（ポルフィリン、またはその誘導体）に吸収された光は、酸素気中では一定の確率で活性酸素を生成する。これらの分子は、色々な生体分子を酸化し破壊する。従って、これらの有害物質を取り除く方法を持たない生物は、酸素気中では生活できない、すなわち「死」を意味する訳である。また、細胞内のラディカル分子が加齢を促進していることはよく知られている。

最近の疫学的調査では、喫煙者の血清中の β -カロテンの濃度と肺癌の発生率との間に負の相関が認められている。すなわち、 β -カロテン濃度が低いほど肺癌になりやすいということである。また、オゾンホールの影響で、地表に到達する紫外線の量が増え、皮膚癌の発生の上昇が懸念されている。こうした癌の治療目的に β -カロテンは用いられている。すなわち色々なラディカル分子を、 β -カロテンにより取り除くことによって、癌化を抑制しようとするものである。対象は皮膚癌に限定されず、動物実験、培養細胞などを用いた研究が盛んに行われている。

カロテノイドによる有害物質の除去方法には二つある。ひとつは、カロテノイドが直接、活性酸素、ラディカル分子と反応し、それを不活性化する方法（化学的除去）、他は、カロテノイドが一重項酸素からエネルギーを受け取り、一重項酸素を励起状態から基底状態へ戻す方法（物理的除去）である。前者では、反応分子種に対する親和性、化学反応の起こしやすさ、に強く依存し、後者では、カロテノイドの三重項のエネルギー準位が最も本質的な指標である。

物理的除去は、基本的には三重項間のエネルギー転移過程である（図2）。酸素は特異な性質を持っており、基底状態が三重項で、励起されて一重項酸素を生成する。一方、

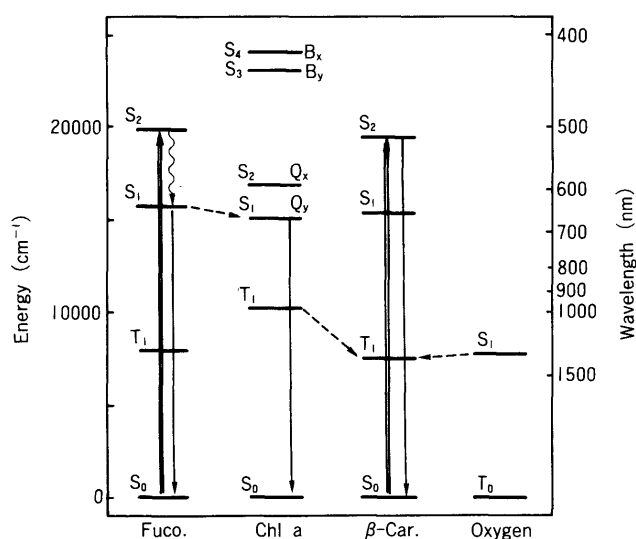


図2 カロテノイド、クロロフィル、酸素のエネルギーダイアグラム

β -Car.: β -カロテン, Fuco.: フコキサンチン, Chl a: クロロフィルaを示す。二重線は、光による励起過程を、波線は無輻射遷移過程を、実線は最も確率の高い輻射遷移過程を、また破線はエネルギー転移過程を示す。Sは一重項を、Tは三重項状態を示す。Q, Bはクロロフィルの励起状態の命名法で、x, yは遷移モーメントの方向を示す。

カロテノイドは、励起三重項状態を持つので、この両者の間でスピンを交換する励起エネルギー移動が起こる（図2、酸素と β -カロテンとの間の破線）。カロテノイドの最低三重項励起 (T_1) 状態のエネルギー準位は、最低一重項励起 (S_1) 状態のほぼ $\frac{1}{2}$ の位置にあると言われている。 S_1 状態のエネルギー準位は共役二重結合の長さに依存し、共役系が長いほど準位が低くなる。従って、一定の長さ以上の共役二重結合を持つカロテノイドは、一重項酸素からエネルギーを受け取ることが可能となり、現象論的には生理活性を示すことになる。この境界条件となる二重結合数が9である。これに適合する代表的なカロテノイドは β -カロテンである（但し、 β -カロテンの場合、両端のイオノン環は立体障害のために部分的にしか共役せず、実際の共役数は約10と考えられている。また後述するように S_1 状態への遷移は禁制であるから、そのエネルギー準位は必ずしもあきらかではない）。

5. 光合成⁶⁾

光合成は、光という物理的エネルギーを化学的エネルギーへ変換する反応過程である。色素（クロロフィル、カロテノイドなど）に吸収された光エネルギーは、反応中心蛋白質複合体での光電変換反応により電気化学エネルギーとなり、さらに二酸化炭素の還元を用いられ有機物が生産される。電子供与体として水が分解され、酸素が発生する。これが光合成の全反応過程である。

いうまでもなく、人間の生活は基本的には光合成による物質生産、酸素供給に負っている。現在のように、砂漠化が進んだり、樹木の大量伐採によって植物の現存量が低下することは、直接人間生活を脅かすものである。

こうした光合成の過程で、カロテノイドは集光性アンテナ色素、 T_1 状態の除去剤というふたつの機能を持つ。先に述べたように、カロテノイドの合成阻害剤は除草剤としても効果がある。植物の育成を保持する必須の要素としてカロテノイドを捉えると、その重要性が再認識される。

6. 光合成系での傷害防止

光合成系での β -カロテンの最も顕著な機能は、反応中心分子でのクロロフィルの T_1 状態の除去である。反応中心での電子移動反応は3ピコ秒以内に起こる。従って、光が強い場合、その次の電子移動反応が遅いために反応を起こさない状態になることがある。このとき、電子供与体（クロロフィル a）は T_1 状態となる。この T_1 状態はすぐ近くに位置する β -カロテンにより消去され、反応中心は再び反応可能な状態へと回復する（図2、Chl aと β -カロテンとの間の破線）。同様な T_1 状態の除去はアンテナ色素系でも起こる。すなわち、アンテナ色素であるクロロフィルが非常に低い確率ながら生成する T_1 状態をカロテノイドが除去し、 T_1 状態により一重項酸素が形成されることを防御する。光合成には光を必要とするが、それが同時に傷害をもたらすことを防いでいるのである。

7. 光合成アンテナ色素としてのカロテノイド

光合成生物には、多くの種類のカロテノイドが存在するが、それらの中で、アンテナ色素として機能するのは極めて少ない種類のカロテノイドだけである。こうした機能の分化の原因として、カロテノイド分子自身の性質、カロテ

ノイドと蛋白質の相互作用，が考えられる。一般に，蛋白複合体中での色素の性質は，蛋白質との相互作用により溶液中とは異なっている。その変化は「機能発現のための同調過程」と呼ばれるべきものである。カロテノイド蛋白の性質の解析は，現時点では結晶構造も未知であるために非常に困難である。従って，ここではカロテノイド分子の分光学的特性について考察する。

カロテノイドの分光学的特徴として， S_1 状態への遷移は1光子禁制であり， S_2 状態への遷移が1光子許容であることを挙げる事ができる(図2)。可視部の強い吸収帯は S_2 状態への遷移に対応する。色素間でのエネルギー転移は一重項間での現象で，受け渡しには供与体，受容体のエネルギー準位が一致することが最も基本的な要件である。図2に示されるように，エネルギーの受容体であるクロロフィルには，カロテノイドの S_2 状態に対応したエネルギー準位がない。従って，エネルギー移動は S_1 状態への緩和の後，起こると考えられる(図2，Fucoの波線)。エネルギー移動過程の解析の主なポイントは，励起状態の緩和過程である。その情報として我々は蛍光に注目した。カロテノイドは，蛍光収率が極めて低く(10^{-5} 以下)，通常の計器では測定が

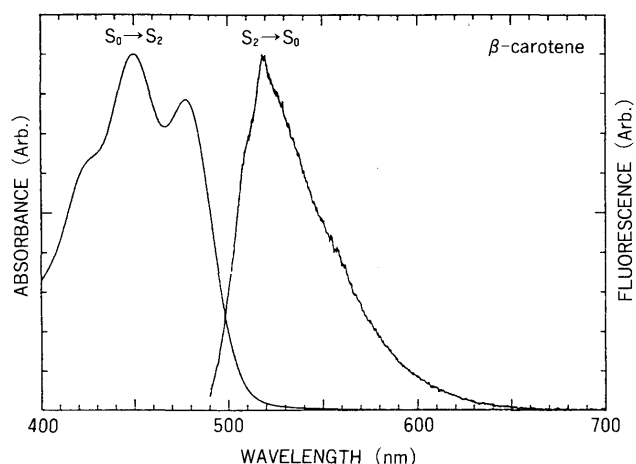


図3 β -カロテンの分光特性

吸収スペクトル(左)，蛍光スペクトル(右)を示す。測定は n -ヘキサン中， 20°C で行った。吸収スペクトルの測定は，日立330分光光度計を用いて行った。蛍光スペクトルの測定条件は次の通りである。励起波長480nm(バンド幅5nm)，測定バンド幅(3nm)。また検出器の感度補正は外部のコンピューターを用いて行った。

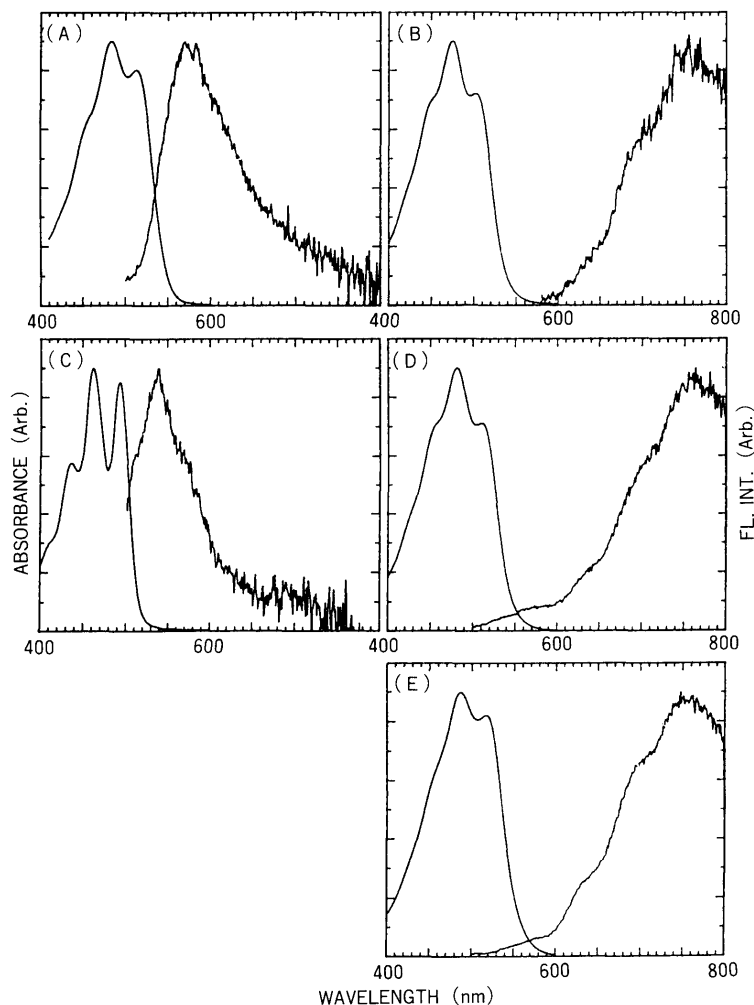


図4 藻類でアンテナとして機能するカロテノイドの分光特性

吸収，蛍光スペクトルの測定は， CS_2 中， 20°C で行った。測定条件は図3の場合と同じである。(A)～(E)のスペクトルは図1に示したカロテノイドに対応している。

できないと考えられていた物質であるが、我々はこの常識を無視し蛍光の測定を始めた。

図3に日立850分光蛍光光度計で測定した β -カロテンの蛍光スペクトル(n-ヘキサン, 20℃)を示す。測定は、S/N比を上昇させるために数回繰り返し行い、データを外部コンピュータへ転送した。ベースライン補正後、副標準光源を用いて求めた補正係数によりコンピュータを用いて800 nmまで感度補正を行った。観測された蛍光極大は、520 nmに位置する。この蛍光収率は約 10^{-4} である。実際の蛍光強度は、溶媒のラマン散乱よりも遥かに弱く、励起波長によっては蛍光スペクトルへの妨害が大きくなるので、測定条件の設定には細心の注意が必要となる。我々が得た結果を他の測定結果と比べてみると、測定バンド幅などからS/N比の点では約一桁の差が認められた。従って、850分光蛍光光度計を用いなければこうした(長波長領域までの)測定(図4参照)は不可能であったことが容易に判明する。最近、日立製作所の協力でF-4500分光蛍光光度計を用いて同じ測定を行うことができた。補正モードで測定を行い、850分光蛍光光度計を用いて得られたデータと比較したところ、その再現性は極めて高く、S/N比も850よりは高いことが判明した。

β -カロテンの蛍光スペクトルを吸収スペクトルと比較すると(図3)、その極大位置から、観測された蛍光が S_2 状態からの発光であることが明らかとなる。クロロフィルには β -カロテンの S_2 状態に対応したエネルギー準位がなく、エネルギー転移は期待できない。事実、 β -カロテンはアンテナ色素としてはほとんど機能していないことが知られているので、整合性が明らかである。

8. アンテナ機能と分光特性との関連

アンテナとして機能するカロテノイドとして、褐藻、珪藻などに存在するフコキサンチン[Fucoxanthin, 図1(B)], 緑藻のある種に存在するシフォナキサンチン[Siphonaxanthin, (D)], 渦鞭毛藻に存在するペリディニン[Peridinin, (E)]が知られている。そのエネルギー伝達効率はほぼ100%と算定されている。これらの蛍光スペクトル(CS_2 中, 20℃)を図4に示す。フコキサンチンの蛍光スペクトル⁷⁾を β -カロテンのそれと比べると、蛍光極大の長波長側への移行など、明らかな違いが観察される。吸収スペクトルとの比較から、その起源は S_2 状態ではなく、吸収スペクトルでは観測されない S_1 状態であることは明らかである。このスペクトルは、受容体であるクロロフィルの吸収帯との重なりが大きいことを示す。この S_1 状態からの蛍光収率は、 5×10^{-5} 、時間相関単一光子計数法で測定した蛍光寿命は41ピコ秒であった。 β -カロテンの S_1 状態の寿命は過渡吸収法で求めると9ピコ秒であるから⁹⁾、フコキサンチンの S_1 状態の寿命が長いことが明らかになる。長い寿命、大きなスペクトルの重なりは、高い転移効率を保证する重要な性質である(図2 Fuco, とChl aとの間の破線)。本質的に同じ蛍光特性が、アンテナとして機能するシフォナキサンチン(図4(D)), ペリディニン(E)でも観測された⁹⁾。従って、この蛍光発光の性質が、アンテナとしての機能に必須の要件と結論できる。

これらの分光特性とカロテノイドの構造との関連を、い

くつかの異なる置換基を持つカロテノイドを用いて調べた結果(図4(B), (C), (D)), 共役二重結合の末端に存在するケト基が S_1 状態からの発光に必須の構造であること⁹⁾、さらに、ケト基は共役二重結合に対してトランスの位置にあり、共役している構造が必須であること¹⁰⁾、藻類でアンテナとして機能するカロテノイドは8つの共役二重結合と1つのケト基という共通した分子構造をとることが初めて明らかにされた⁹⁾。

9. カロテノイドのその他の分光学的特徴

ここでは詳細には述べないが、我々はカロテノイドの分光特性について検討を進め、以下のような新しい知見を得た。 S_1 と S_2 のふたつの状態からの発光強度に対する溶媒効果が顕著なこと^{10), 11), 12)}、すなわち、分極率の高い溶媒ほど S_1 状態からの発光が強いこと(例えば図3と図4(A))、その発光強度比は、内部変換のエネルギー差則(Energy gap law)によりほぼ完全に記述できることが明らかとなった^{10), 12)}。また、禁制の S_1 状態の吸収帯の直接測定にも成功した¹³⁾。

10. 色素蛋白質内でのカロテノイドの分光特性

カロテノイドの生体内での機能を理解するためには、細胞内、特に色素蛋白質内でのカロテノイドの分光特性を知る必要がある。許容の S_2 状態については、その吸収スペクトルが、光合成色素蛋白質中では芳香族アミノ酸と相互作用している場合に似ているとか、分極率がかなり高い溶媒中でのスペクトルに似ているとか、という議論が可能である。しかし、禁制の S_1 状態についての知見は、我々の測定が唯一であり¹³⁾、端緒が開かれたばかりである。今後の進展は、実験のアイデアと、測定技術の向上にかかっている。

11. まとめ

カロテノイドの機能、特にラディカル分子、活性酸素の除去と、光合成系でのアンテナ機能を、カロテノイドの物理的な性質に基づいて論じた。我々が測定に成功した微弱な S_1 状態からの蛍光スペクトルにより、エネルギー転移機能を実現できる理由が、現象論の発見から40年を経て初めて明らかになった。 S_1 状態からの蛍光は、理論的には20年以上前に既にその存在が知られていたが、この測定により、カロテノイドの生体機能の実体論的な解析が可能になったといっても過言ではないであろう。

多様なカロテノイドの機能の研究は、地球環境との関連を考えると、今日的意義が大きく、今後さらに進展することが期待される。と同時に、着色剤としてのみならず、今後は医薬品としてカロテノイドが我々の生活に深く関わってくると考えられる。そうした意味でも、多くの人がカロテノイドに興味を持っていただければ幸いである。

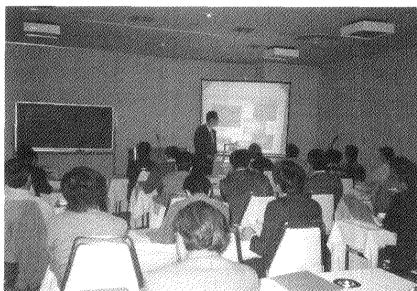
終わりに、この稿にある研究は京都大学の加藤哲也氏、お茶の水女子大学の長嶋雲兵氏、愛媛大学の長岡伸一氏、日本医科大学の高市真一氏、北海道大学の山崎 巖氏および西村宣賢氏、神戸女子薬科大学の伊藤允好氏および山野由美子氏との共同により行ったものである。ここに感謝の意を表す次第である。また、F-4500を用いての測定に際してご協力をいただいた、日立製作所の越 裕之氏、日立計測エンジニアリングの網 雅子氏に対してお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) N.I. Krinsky : Pure & Appl. Chem., **51**, 649 (1979).
- 2) 幹 渉編, 海洋生物のカロテノイド, 水産学シリーズ 94, 恒星社厚生閣 (1993).
- 3) 牛島義雄: 蛋白質核酸酵素, **33**, 2987 (1988).
- 4) M. Mimuro and T. Katoh : Pure & Appl. Chem., **63**, 123 (1991).
- 5) 三室 守, 伊藤 繁, 岩城雅代: 分光研究, **40**, 302 (1991).
- 6) 三室 守: パリティー, **6**, 36 (1991).
- 7) T. Katoh et al. : Photosynthe. Res., **27**, 231 (1991).
- 8) M. R. Wasielewski and L. D. Kispert : Chem. Phys. Lett., **128**, 238 (1986).
- 9) M. Mimuro et al. : Biochim. Biophys. Acta, **1098**, 271 (1992).
- 10) M. Mimuro et al. : Chem. Phys. Lett., **213**, 576 (1993).
- 11) M. Mimuro et al. : J. Luminescence, **51**, 1 (1992).
- 12) M. Mimuro et al. : Chem. Phys. Lett., **191**, 219 (1992).
- 13) M. Mimuro et al. : Chem. Phys. Lett., **204**, 101 (1993).

Topics

環境分析<水質>セミナー 各地で開催さる



「おいしい水」上水, 環境水質基準改正対応の, 日立環境分析<水質>セミナーを1992年11月から全国各地で開催した。水質分析を実施の地元の先生からもご講演をいただき, 最新の水質分析機器の機能と応用測定例をご紹介させていただいた。各会場とも多数の聴講者の参加を得, 満席の盛況であった。

(山本秀雄 記)

科学機器展(大阪) 盛況裡に終了

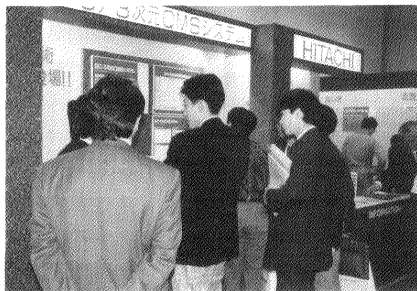


さる10月13日～16日インテックス大阪で科学機器展が開催され, 新製品, システム製品を中心に出展した。

新技術展示では高感度分析対応のGC-3DQMSに人気が集中し, 多数の来場者から注目を浴びた。また分離条件の実験予測, シミュレーションが可能な高速液体クロマトグラフ用分析支援システムも研究者, 品質管理担当者から熱いまなごしを浴びた。

(山本秀雄 記)

東北科学機器展開催さる

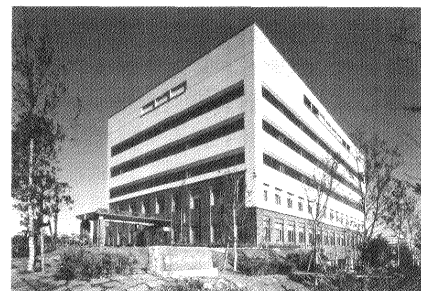


第11回東北科学機器総合展がさる10月21日～23日仙台市内の卸センター内サンフェスタで開催された。同展は2年ごとに開催されており, 私たち日立グループも出展した。

不況という厳しい環境下, メーカーによっては出展コマ減少もあったが, 天候にも恵まれて約7,300人の来場があり, まずまずの活況で終わった。日立グループとしては今最も関心の高い環境分析に的を絞り, 3DQMSなどの新製品を含むラインアップで来場者に熱っぽく対応し, グループとしての意気込みを示すことができた。

(日製産業(株)東北支店 北沢告一 記)

日製産業 森の里 テクノプラザの紹介



このたび日製産業(株)は, 神奈川県厚木市森の里研究団地に地上7階, 総床面積12,744 m²の「森の里テクノプラザ」を建設し, 10月14日から稼働した。

1, 2階が科学機器のデモンストレーションや依頼試料の測定などに利用される。特に1階は3ブロックに分け, それぞれ地下約30 mに及ぶ基礎を独立に設けるなど特別な耐震構造としてTEM (透過電子顕微鏡), SEM (走査電子顕微鏡), SPM (走査プローブ顕微鏡)を配置してある。また2階部にはHPLC, LC/MS, イオンクロマトグラフ, ガスクロマトグラフ, 熱分析装置, 水分測定装置, 原子吸光度計, ICP-AES, MIP-MS, 各種分光光度計などが設置され有機・無機分析に幅広く利用される。また, 生化学分析室にはDNAシーケンサ, 各種遠心機, マイクロプレートリーダーなども設置される予定。なお2階部分は現在準備中で, 近い将来オープン予定である。

(神道千秋 記)

フローインジェクション法による全窒素、全リンおよびフェノール類の分析

Determination of Total Nitrogen, Total Phosphorus and Phenol by Flow Injection Analysis

黒石 忠文*

(平成 6 年 1 月 10 日受理)

1. はじめに

琵琶湖や霞ヶ浦を代表とする湖沼や閉鎖性の高い水域での富栄養化現象は大きな社会問題となり、これを防止する目的から富栄養化の原因物質である窒素、リンの湖沼での水質環境基準が昭和57年(1982年)に定められた。また昭和60年(1985年)には水質汚濁防止法が改正され、窒素、リンの排水基準が追加された。ここ数年おいしい水、安全な水への要求が高まり、スーパーマーケットに飲料水が並べられ、家庭用浄水器が商品となる時代である。一方安全で信頼性の高い水を供給することを目的として、水道水の水質基準の見直しが行われ、新たな測定項目の追加や基準値の改訂がなされた(平成4年12月21日厚生省令第69号)。全窒素、全リンについては特に閉鎖性水域での藻類増殖の原因物質となり、これによって水道水の異臭味を引き起こすことがあると言われていることから、水源監視の見地から留意すべき項目としてあげられている。また、フェノール類については、基準項目として定められている。これら3項目の測定法はいずれも吸光光度法などで測定を行うことになっている。分析の自動化はこれまでも行われているが¹⁾²⁾、通常は蒸留やオートクレーブによる加熱分解の前処理が必要である。フローインジェクション法を利用することによって、前処理から測定までの一連の操作を自動化することを検討した。またフェノール類の測定での有機溶媒抽出の自動化についても検討を行い、実試料に適用し、良好な結果を得たので報告する。

2. 実験

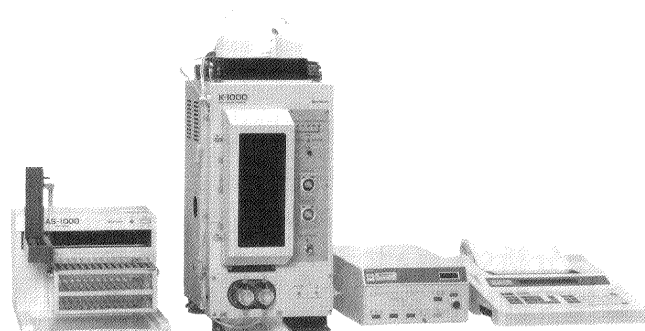
2.1 試薬

反応試薬、標準試薬などは、いずれも和光純薬工業株式会社製の試薬特級を使用した。調製にはイオン交換水を使用した。試薬の調製は、上水試験方法—1985—に準じて行った。フェノール類分析で使用する緩衝液は、臭気や気泡の発生を考慮に入れて、上水試験方法で記載されているアンモニア緩衝液の代わりに水酸化ナトリウム緩衝液を使用した。

(1) 全窒素

全窒素標準原液(0.1 mgN/ml)：あらかじめ105～110℃で4時間乾燥し、デシケータ中で放冷した硝酸カリウムを0.722 g 秤(ひょう)量し、イオン交換水で溶解して全量を1 lとした。

アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム：水酸化ナトリウ



オートサンブラ 本体 検出器 データ処理装置

自動化されたフローインジェクションシステムの構成

ム16 gを500 mlのイオン交換水に溶解した後、ペルオキソ二硫酸カリウム4 gを溶解し、全量を1 lとした。

塩酸(1+24)：塩酸40 mlをイオン交換水に溶解し、全量を1 lとした。

(2) 全リン

全リン標準原液(0.05 mgP/ml)：あらかじめ105～110℃で3時間乾燥し、デシケータ中で放冷したリン酸二水素カリウム0.2197 gを秤量し、イオン交換水で溶解して全量を1 lとした。

ペルオキソ二硫酸カリウム：ペルオキソ二硫酸カリウム4 gをイオン交換水に溶解し全量を1 lとした。

発色試薬(A)：七モリブデン酸六アンモニウム四水合物6 g、タルトラトアンチモン(III)酸カリウム0.24 gをイオン交換水約300 mlに溶解し、これに硫酸80 mlを加えて溶解し、放冷後全量を1 lとした。

発色試薬(B)：アスコルビン酸35 gをイオン交換水に溶解し、全量を1 lとした。

発色混合試薬：発色試薬(A) 100 mlに発色試薬(B)を20 mlの割合で使用時に混合した。

(3) フェノール類

フェノール標準原液(1 mgC₆H₅OH/ml)：フェノール1 gを秤量し、イオン交換水で溶解して全量を1 lとした。この原液は、デンプンを指示薬としてチオ硫酸ナトリウムで滴定して正確な濃度を求めておく。使用時に適宜希釈して使用した。

発色試薬：4-アミノアンチピリン2 g、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム2 gをpH10の水酸化ナトリウム-ホウ酸緩衝液に溶解して全量を1 lとした。

水酸化ナトリウム-ホウ酸緩衝液(pH10)：0.2 Mホウ酸-0.2 M塩化カリウム(1液)250 mlに0.2 N水酸化ナトリウム

* 株式会社日立製作所 計測器事業部

ウム（2液）219.5 mlおよびイオン交換水530.5 mlを混合して調製した。

1液（0.2 Mホウ酸・0.2 M塩化カリウム）：ホウ酸12.4 g，塩化カリウム14.9 gを秤量し，イオン交換水に溶解して全量を1 lとした。

2液（0.2 N水酸化ナトリウム）：水酸化ナトリウム8 gを秤量し，イオン交換水に溶解して全量を1 lとした。

2.2 測定

(1) 全窒素

アルカリ性下でペルオキソ二硫酸カリウムと混合，加熱して有機体窒素を硝酸に酸化し，波長220 nmでの吸光度を測定して全窒素の濃度を求める。

(2) 全リン

ペルオキソ二硫酸カリウムと混合し，加熱して有機体リンをオルトリン酸に分解し発色試薬と混合して，モリブデン青（アスコルビン酸）吸光度法で波長700 nmでの吸光度から濃度を求める。

(3) フェノール類

あらかじめ蒸留の終わった試料にアルカリ性下で，4-アミノアンチピリン，ヘキサシアノ鉄（III）酸カリウムと反応させて生成したアンチピリン色素をクロロホルムで抽出

し，波長460 nmでの吸光度を測定して濃度を求める。

表1 全窒素・全リン測定条件

項 目	全窒素	全リン
R 1	イオン交換水	イオン交換水
R 2	アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム	ペルオキソ二硫酸カリウム
R 3	塩 酸	発色試薬
ポンプ 1	1 ml/min	1 ml/min
ポンプ 2	0.5 ml/min	0.5 ml/min
ポンプ 3	0.5 ml/min	0.5 ml/min
測定波長	220nm	700nm

2.3 装置および測定操作

実験に使用した主な装置を以下に示す。

- (1) K-1000形フローインジェクション装置
- (2) L-6000形HPLC用ポンプ
- (3) L-4200形UV-VIS検出器
- (4) AS-1000形オートサンブラ
- (5) D-2500形クロマトデータ処理装置

全窒素，全リンの測定を行ったシステムの流路を図1に示す。同図で，ポンプ1からイオン交換水を毎分1 mlの流量で送液しておく。この流れの途中に設けた切換バルブの試料ループ（内径0.5 mm PTFEチューブ，内容量約250 μ l）に

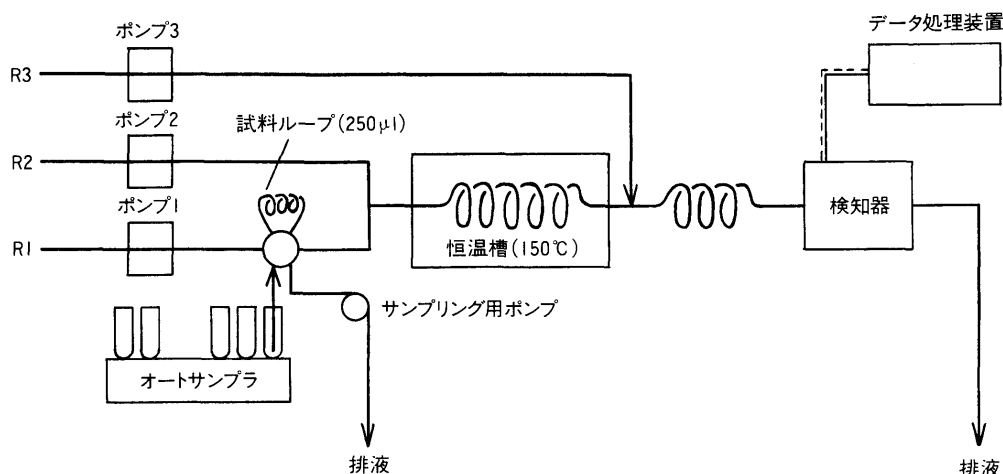


図1 全窒素・全リン測定システム流路

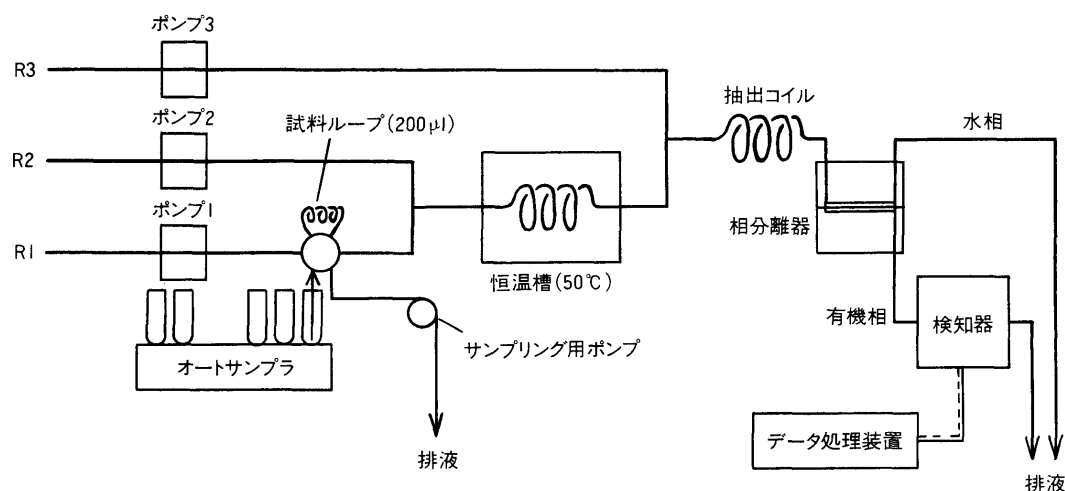


図2 フェノール類測定システム流路

取り込んだ試料を流れに導入する。この試料は、ポンプ2から送液されている分解用の試薬と合流し、150℃の恒温槽に入りここで有機体の窒素、リンを分解する。その後、ポンプ3からの試薬と合流し、検知器に入る。全窒素および全リンの測定条件を表1に示す。同表で、全窒素の測定と全リンの測定で異なるところは、R2のペルオキシ二硫酸カリウムとアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム、R3の発色試薬と塩酸の違い、および測定波長の220 nmと700 nmの違いの3点であることがわかる。フェノール類の測定を行ったシステムの流路を図2に示す。同図で、ポンプ1からイオン交換水を毎分0.6 mlの流量で送液しておく。この流れに試料を約200 μ l導入し、ポンプ2からの発色試薬と合流し、50℃の恒温槽でアンチピリン色素を生成させた後、ポンプ3からのクロロホルムと合流する。抽出コイルでアンチピリン色素をクロロホルムに抽出し、相分離器で水と有機相(クロロホルム)を分離し、有機相を検知器に導入して吸光度を測定しフェノール類の分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 反応温度の検討

(1) 全窒素および全リン^{3),4)}

オートクレーブによる120℃、30分加熱分解^{5),6)}に代わる方法として、フローインジェクション法による加熱分解を検討した。分解反応コイルとして使用したPTFEチューブの耐熱温度から恒温槽の温度は150℃とした。試料の分解には1分以上の加熱が必要であり、ポンプ1、2の合計流量1.5 ml/minから内径0.5 mmのPTFEチューブの場合、チューブ長さを10 mとすることによって、加熱分解時間は1.3分となった。

(2) フェノール類

JIS法、上水試験法では、アンチピリン色素の生成反応に要する時間として室温で3分間放置することになっている。本法では、反応コイルを10 mとし、これによって反応時間は1.6分となった。室温で反応させたところ、アンチピリン色素の生成量が少なく、高い吸光度を得ることができなかった。クロロホルムの沸点を考慮して恒温槽温度を50℃に設定して測定を行ったところ、アンチピリン色素の生成量が増加したことから恒温槽温度は50℃とした。

3.2 ポンプ流量の検討

(1) 全窒素および全リン

反応温度と加熱分解時間の関係および処理速度を考慮して、表1に示す流量を採用した。

(2) フェノール類

反応時間、処理速度などを考慮して、ポンプ1、2の流量を0.6 ml/minとした。ポンプ3については、クロロホルムの消費量、処理速度を考慮して0.6 ml/minとした。

3.3 分析精度

(1) 全窒素、全リン

標準試料について測定を行い再現性を検討した⁷⁾。結果を表2に示す。変動係数で2～4%であった。また、実試料について上水試験方法と比較し分析精度の検討を行った。全窒素測定の応答曲線の一例を図3に示す。標準試料は5回、実試料についてはそれぞれ2回測定を行った。良好な再現性が得られていることがわかる。さらに20地点から採

水した実試料について相関係数を求めたところ、全窒素0.87、全リン0.97であった。

(2) フェノール類

標準試料について再現性を検討した⁸⁾。結果を表3に示す。変動係数で3～10%であった。フェノール標準液の応答曲線を図4に示す。図5には、図4で得られた結果から

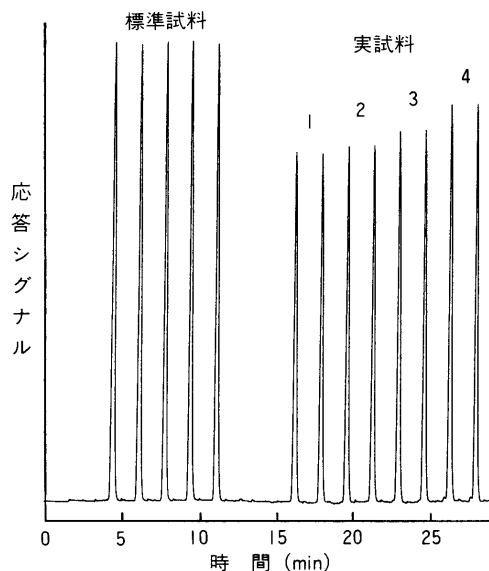


図3 全窒素測定の応答曲線の一例

表2 全窒素・全リン標準試料の再現性

n=9

全 窒 素		全 リ ン	
濃 度 (mg/l)	変動係数(%)	濃 度 (mg/l)	変動係数(%)
0.02	4	0.05	3
0.05	4	0.25	2
0.10	2	0.50	2

表3 フェノール類標準試料の再現性

n=9

濃 度 (mg/l)	変動係数 (%)
0.005	9.3
0.050	6.9
0.100	4.1
0.200	3.1

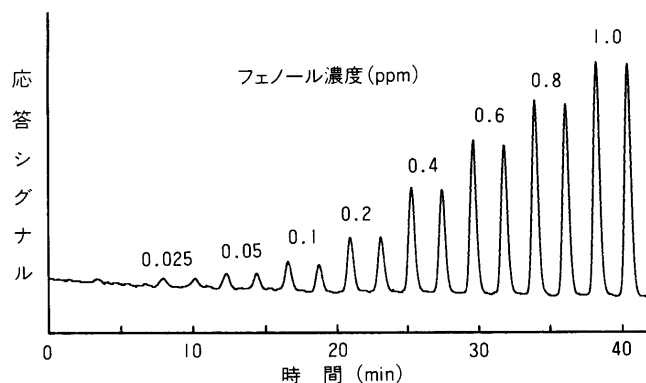


図4 フェノール標準液の応答曲線

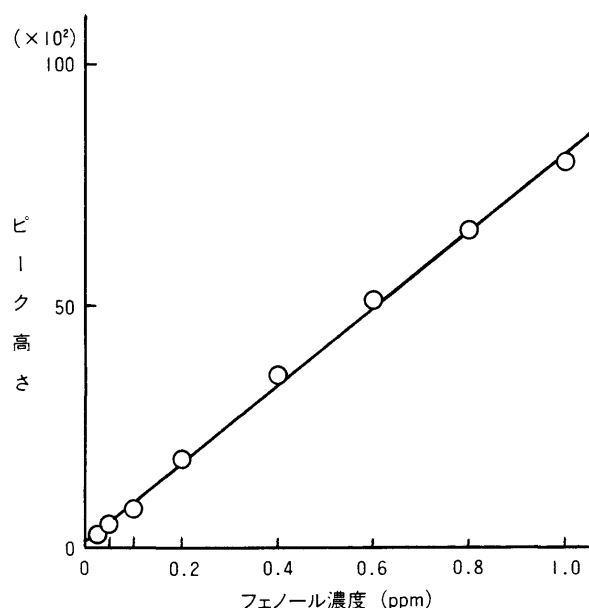


図5 フェノール標準液の検量線

作成した検量線は良好な直線性を示した。フェノール類は通常の水道原水ではほとんど検出されないことから、実試料に標準試料を添加して0.05 mg/lとして測定を行ったところ、変動係数2～9%，回収率74～107%であった。この結果を表4に示す。20地点から採水した実試料に標準試料を添加して上水試験法と比較した。相関係数は0.86であった。

4. おわりに

水源監視の観点から重要な項目である全窒素、全リンおよび基準項目の一つであるフェノール類について、フローインジェクション法による分析の検討を行い、実試料への応用が可能であることがわかった。全窒素、全リンの分析ではシステムのウォームアップに約30分、標準試料および実試料の合計100本の試料測定に約3時間10分を要した。したがって、一試料当たりの測定に要する時間は約2.5分であった。フェノール類の分析では、ウォームアップ60分、25

表4 フェノール類実試料の再現性と回収率

フェノール標準試料添加

n=9

試料No.	1	2	3	4	5
変動係数 (%)	2	9	3	4	3
回収率 (%)	107	89	75	96	74

検体の測定を行った場合の一試料当たりの測定に要する時間は約7分であった。またフローインジェクション法を適用することによって、従来法と比較して、迅速分析が可能となることに加えて、自動化、省力化が可能となることがわかった。さらに、試薬の使用量の低減が可能となる。フェノール類の測定でのクロロホルムの使用量が一試料当たり手分析法では15 mlであったが、本法では4.2 ml (ポンプ流量0.6 ml/min×一試料当たりの測定時間7分) と大幅な低減が可能となった。

本稿をまとめるにあたり、終始ご指導をいただき、測定条件の検討、実試料の提供などについてもご協力を得た阪神水道企業団 管理部水質試験所の八木吉彦氏に対し深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) 細見正明, 須藤隆一: 用水と廃水, **25**, 675 (1983)
- 2) 羽賀清典, 長田 隆, 原田靖生: 下水道協会誌, **25**, No. 286 (1983/3)
- 3) 大島文男, 外: 第3回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, **6** (1985)
- 4) 大島文男, 外: 第3回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, **7** (1985)
- 5) JIS K0102: 工場排水試験方法 (1986)
- 6) 上水試験方法 (1985)
- 7) 八木吉彦, 灘谷 進, 林 光信: 第42回全国水道研究発表会 (1991)
- 8) 林 光信, 灘谷 進: 第43回全国水道研究発表会 (1992)

Topics

第25回日本臨床検査 自動化学会展開催さる

さる9月16日から9月18日まで、千葉市幕張メッセ展示場で題記の展示会が開催された。今回は内外127社に加え、3年に1回開かれるICCCの本年の開催国であるオーストラリア臨床検査工業会から出展があった。

日立グループは「夢テクノロジー'93 未来との融合」をテーマに、自動分析装

置、検体検査自動化システムを中心に展示した。日立ブースは明るく活気に満ち、特に7170形自動分析装置のナレーターによるデモは黒山の人だかりとなり開期中活況を呈した。また、ユーザーによるカタログ請求数も予定を7割も上回る新記録となった。

(三浦順吉 記)

日本生化学会付設 展示会開催

さる10月2日から4日の3日間、東京大学教養学部で第66回日本生化学会大会が開かれ、同時に付設展示会が開

催された。この展示会は、春に開催される農芸化学会付設展と並び、学会付設展として最大クラスのものである。

日立グループは高機能超遠心機をはじめ最新の各種遠心機類、核酸定量システム付き分光光度計、生化学実験に欠かせないイナートHPLCシステム、発光検出方式マイクロプレートリーダー、核酸やタンパク質など生体高分子の研究に威力を発揮するマイクロカロリメータ、新形DNAシーケンサなどを展示した。学会参加者(約6,000人)や展示会見学者など、多数の来場者があり盛況であった。

(成田 彰 記)



テクニカルデータ 最新版ダイジェスト

最近発行されたテクニカルデータは次のとおりです。No.の欄に*印を付けた項目について簡単に紹介します。

種別	No.	題 目
TEM	62	乳製品の透過電子顕微鏡観察
	* 63	HF-2000によるマッピングとライン分析の応用
	64	高分子材料の引っ張りその場観察
	65	FIBによるTEM断面試料作製とその分析
	66	EELSによる試料の厚さ測定
SEM	70	Natural SEMによる低温観察の試み
	71	三次元測定法による二次電子像コントラスト解釈
	72	コロイド金標識SEM試料のカラー合成画像表示
	* 73	EBIC像観察の応用例
MS	51	LC/MSによる精密測定 [APCI]
	52	LC/MSによる精密測定 [ESI]
	53	ゴルフ場使用農薬の標準マススペクトル 第6報
	54	ライブラリー検索によるLC/MSスペクトルの同定
	55	カーボンフラーレンの分子量測定
UV	126	5 μ l微量セルによる核酸の測定
	127	顕微蛍光法の鑑識化学への応用 [朱肉の同定]
	128	リン酸定量分析操作の自動化
FL	40	三次元蛍光スペクトルによる古代染織物の測定
MIP	4	MIP-MSによるフォトレジスト中微量金属分析
	* 5	MIP-MSにおける超音波ネブライザーの効果
	6	マイクロサンプリング法
	7	有機溶媒分析におけるプラズマへの酸素の添加
	8	MIP-MSによる血清試料中の微量金属の分析
AA	79	海水試料の自動分析
	80	水素化物発生装置によるAs, Sb, Seの分析
LC	120	フラーレンの分離
	121	成人尿中カテコールアミン代謝物の分析
	* 122	環境水中の農薬分析
	123	アミノ酸代謝異常の分析
GC	44	ヘッドスペース法による揮発性有機化合物の分析
	45	金属キャピラリカラムによる高沸点試料の分析

1. HF-2000によるマッピングとライン分析の応用 (TEM No.63)

冷陰極電界放出電子銃タイプのHF-2000形では、従来の熱電子銃タイプが到達できなかった極微小領域の情報が容易に得られます。STEMユニットとEDX分析装置を装着してCr/Si多層膜の元素マッピングとライン分析を行い2.5nmのCr層を鮮明にとらえました。このほかAl/C/Cr/Si多層膜のHAADF像やCr/Al多層膜のライン分析などの応用例が紹介されています。

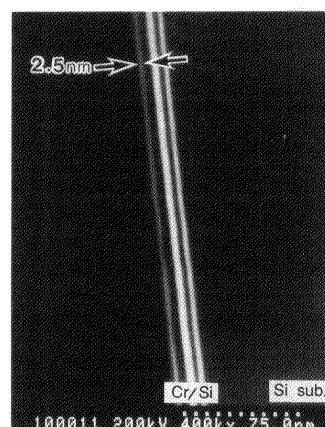


図1 Cr/Si多層膜の暗視野STEM像

2. EBIC像観察の応用例 (SEM No.73)

半導体素子の新しい評価法として電子起電力像 (EBIC) 観察が注目を集めています。薄膜太陽電池のPN接合物の二次電子像とEBIC信号プロファイルを重ねて表示することによって、接合位置と拡散領域が明確に識別されます。さらに二次電子像とEBIC像のカラー合成も可能で、視覚的に把握した実例が示されています。このほか、ダイオードのブレイクダウン現象の観察などEBIC観察の最新情報が盛り込まれています。

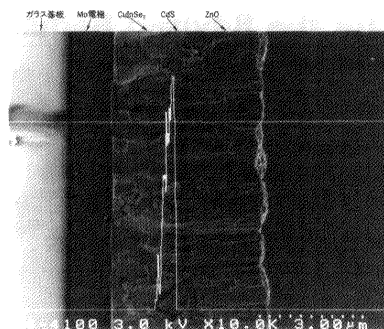


図2 太陽電池の観察例
(二次電子像とEBIC信号プロファイル)

3. MIP-MSにおける超音波ネブライザーの効果 (MIP No.5)

極微量重金属の分析手段としてMIP-MSが登場し、ppqオーダーの測定が急速に一般化してきました。超音波ネブライザーを付加することによって、さらに低濃度にチャレンジしました。この結果、Crでppqオーダーの測定を実現しました。

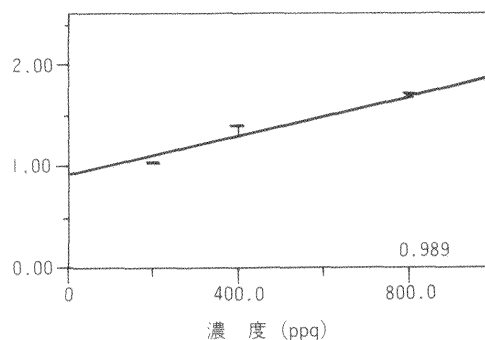


図3 Crの検量線

4. 環境水中の農薬分析 (LC No.122)

三次元検出器を用いると、各成分の最適波長の選定や妨害成分のチェックが容易にでき、高感度で信頼性の高い分析値が得られます。

この特長を生かして、チウラム、オキシシン銅など水道法で規制された農薬9成分の一斉分析を実現しました。

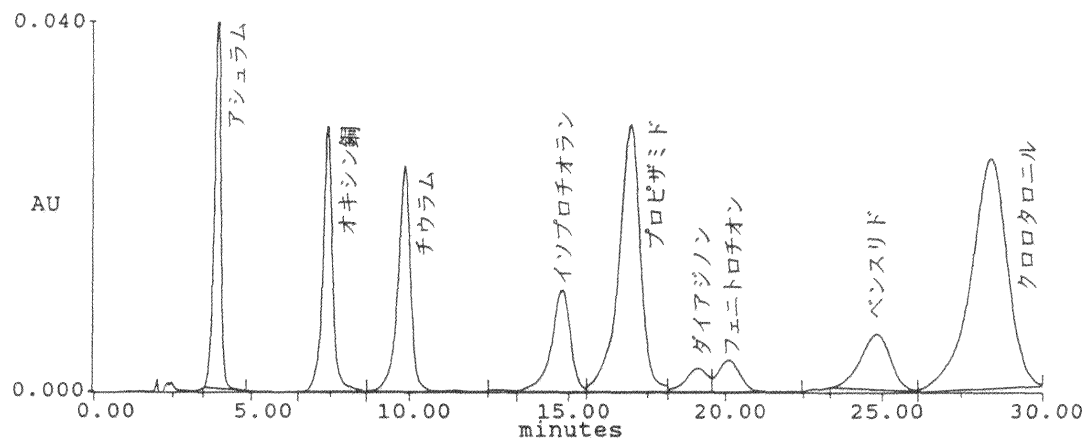


図4 標準試料混合物の分離

解 説**上水の法令改正と日立製作所の対応****Hitachi's Counterplan for the Revised Regulation for Tapped Water**

原田 勝仁*

(平成5年11月17日受理)

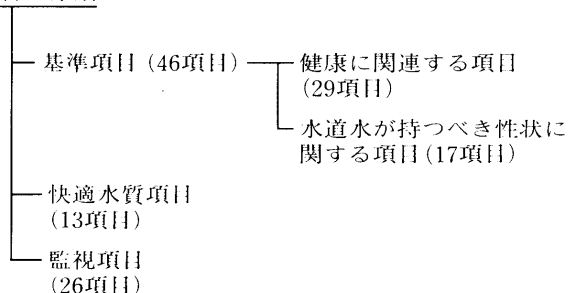
1. はじめに

生活様式の変化、産業の高度化あるいは農業方式の進歩により、湖沼、河川あるいは地下水に各種の微量物質が検出されるようになった。これらの中には、異臭味を発するもの、発癌(がん)性の疑いの持たれているもの、慢性毒性を持つものなどが含まれている。また、飲料水に対する要求も高まりつつある。このように、水に対する国民の要求は多様化し、安全でおいしい水への国民の要求は高く、より質の高い水道水の供給が求められている。

このような背景から、厚生省では国民のニーズにこたえ、かつ将来にわたって安全でおいしい水を供給するため、水質基準のあり方について検討してきた。

すでに知られているように、平成4年12月1日に厚生省の生活環境審議会から水道水の水質基準に関する答申が提出され、それを基に、平成4年12月21日に官報で水道法第4条に基づく厚生省令第69号および同70号に、水道に供給される水の水質基準の規制対象項目と規制値および試験方法が公示された。しかし、生活環境審議会から出された答申では、基準項目(46項目)のほか快適水質項目(13項目)と監視項目(26項目)も指摘されており、各検査場では、これらの項目について分析が実施されることになる。

各項目に対する定義は次のようになっている。

項目の分類

基準項目：水道水の水質基準として基準化されるべき項目

健康に関連する項目：特に健康に関連する項目

水道水が持つべき性状に関する項目：健康には直接関連しないが、水道水として利用上、基本的に必要とされる項目

快適水質項目：おいしい水の供給など質の高い水道を目指し、望ましい目標値を設定すべき項目

監視項目：健康関連の項目であるが、水道水中の検出状況などからみて現状では基準化する必要性は乏しいものの、評価値などを定め、体系的・組織的な監視によって今後の検出状況を把握すべき項目

この新水質基準は、平成5年12月1日から施行されることになった。

2. 内容の詳細**2. 1 検査項目と検査の実施**

従来の基準項目が26項目であったのに対し、新基準項目では46項目に増加している。また、鉛については、従来の0.1 mg/lから0.05 mg/lに厳しくなっているが、長期的には(おおむね10年後)0.01 mg/lにすることになっている。

検査の実施については、2.2で述べる装置により、基準値の $\frac{1}{10}$ まで定量することとし、年間の変動を考慮している。

2. 2 検査方法

検査項目の増加と高感度測定が必要なことから、検査方法は(1)検出下限が原則として基準値の $\frac{1}{10}$ までカバーできること、(2)前処理操作が少ないこと、(3)多項目が同時に測定可能なこと、(4)高度な分析技術あるいは熟練を要しないこと、を基本に定められた。

3. 水道水の水質基準に関連するその他の水質基準**3. 1 建築物における水質基準**

水道水の水質基準実施に伴い、建築物での水質基準改正がなされる(通称：ビル管理法)。平成5年9月8日付けで厚生省令第38号「建築物における衛生的環境の確保に関する法律(通称：ビル管理法)施行規則の一部を改正する省令」が公布された。

3. 2 環境水の水質基準

水道水の水質基準に合わせ、環境水の水質基準の改正が実施された。

平成5年1月18日に環境庁の諮問機関である中央公害審専門委から水質に関する環境基準についての答申が提出され、平成5年3月8日に官報に公示され、環境庁令第16号、同17号および同18号に水質汚濁にかかわる環境基準の規制対象項目と規制値、および試験方法が記載された。

環境庁の水質に関する環境基準については、厚生省の水質基準に同調しており、基準項目と監視項目に分けて規制されることになった。

各項目に対する定義は次のようになっている。

* 株式会社日立製作所 計測器事業部

表1 日立製作所の新水質基準対応システム例

検 査 方 法	装 置 名	特 長
バージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法	水質分析用GC/三次元四重極質量分析計 バージ・トラップシステム	三次元四重極質量分析計とバージ・トラップの組み合わせによる超高感度分析 (本文17頁～19頁参照)
バージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法	G-5000形ガスクロマトグラフ バージ・トラップシステム	キャピラリーカラム対応の汎用型 長いキャピラリーカラムの装着が可能
固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法	M-7200形 GC/三次元四重極質量分析計	三次元四重極質量分析計による高感度分析 (本文17頁～19頁参照)
固相抽出-ガスクロマトグラフ法	G-5000形ガスクロマトグラフ	キャピラリーカラム対応の汎用型 3本のキャピラリーカラムの装着が可能
フレイムレス原子吸光光度法	Z-8200/Z-9000形偏光ゼーマン原子吸光光度計 グラフアイト炉AA+EDLランプシステム	高輝度ランプ(EDLランプ)によるAs, Seのフレイムレス測定可 4元素同時分析による効率向上(Z-9000形)
誘導結合プラズマ(ICP)発光法	P-5200形デュアルモノクロICP発光分析装置 超音波ネブライザシステム	多元素一斉分析可能 2チャンネル方式による同時内標準測定可能
高速液体クロマトグラフ(HPLC)法	L-6000形高速液体クロマトグラフシリーズ HPLCシステム	コストパフォーマンスの優れたシステム 高感度検知器による高感度測定可能
イオンクロマトグラフ法	L-6000形高速液体クロマトグラフシリーズ イオンクロマトシステム	ノンサプレッサー・シングルカラム方式、コストパフォーマンスの優れたシステム
吸光光度法	U-3000形ダブルビーム分光光度計 環境分析用自動光度計システム	試薬の添加などを自動で実施、プログラム可能なオートサンブラにより応用性大

項目の分類

- 基準項目 (23項目)
- 監視項目 (25項目)

基準項目：環境水の水質基準として基準化されるべき項目

監視項目：人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等における検出状況等からみて、現時点では直ちに環境基準項目とせず、引き続き知見の集積に努めるべきと判断される項目。

3. 3 その他

現在、排水基準についても検討が進められており、近日中に内容が示されると予想される。

4. 海外の動向

4. 1 WHO

WHOでは、1984年にWHO飲料水水質ガイドラインを加盟各国に勧告した。その後、揮発物質など対象項目が増加し、改定を進めている。その主な対象項目は合成化学物質、農薬および消毒生成物質であり、近々に完成の予定である。

4. 2 米国 (US EPA)

米国は1974年に連邦議会で安全飲料水法を制定し、基準策定を環境保護庁 (EPA) で実施している。1986年に安全飲料水法の大幅な改正が行われ、EPAは、83成分について水質基準を制定する作業を実施している。制定作業はほとんど完了しており、近々に完成の予定である。

5. 日立製作所の対応

日立製作所では、各項目の分析に対し、信頼性と効率向上を目的としたシステムとデータを準備して対応している。

検査方法に対応する日立製作所の装置を表1に示す。

表1以外にも各種システムを用意しているが、ここでは代表的なものを記載した。

6. おわりに

水道水の水質基準の制定および実施に伴い、これに関係するビル管理法による飲料水の水質基準、環境水の水質基準および排水基準も相次いで実施される。また海外でも、WHOの飲料水水質ガイドラインや米国のEPAによる飲料水の水質基準が近日中に完成する予定である。いずれもわが国の水道水の水質基準に近いものと予想され、多項目にわたって高感度分析が要求される。日立製作所ではさらに装置の改良、分析ソフトの開発を進め、これらのニーズにこたえるため努力していく考えである。各種の水質基準に対応する分析はまだ始まったばかりであり、今後もさらに続くものと思われる。

参考文献

- 1) 官報 号外第191号 (平成4年12月21日発行)
- 2) 官報 号外第36号 (平成5年3月8日発行)
- 3) 官報 号外第1236号 (平成5年9月8日発行)
- 4) 日刊工業新聞 (1993年6月30日発行)

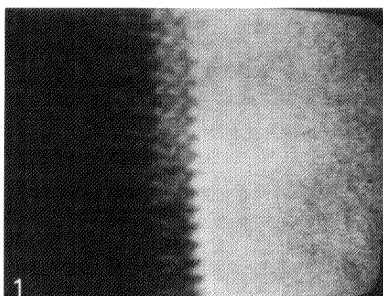
私のアイデア・工夫・失敗談

Lounge

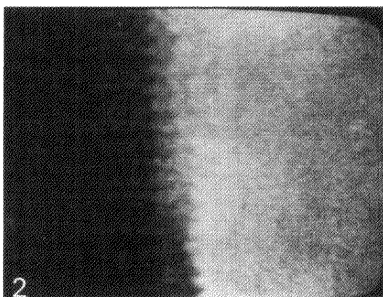
高温炉原子吸光分析では、炉の急速加熱—プラットフォーム—マトリックスモディファイヤー添加の三つの鍵(かぎ)になる技術が組み合わさって、再現性の高い超微量分析が可能になった。この中でマトリックスモディファイヤーについて見れば、(1)Pd, Ni, Mnなどを添加し、分析元素と合金を作らせ、灰化温度を上昇させると同時に、急峻(しゅん)なピーク信号を取り出す。(2)Mg, リン酸アンモニウムなどを添加して、共存する酸素などのハロゲンを除去し、ハロゲン化物で起こる低い温度での蒸発を防ぐ。(3)アスコルビン酸などの有機酸を添加し、炉中で還元しにくいものを、乾燥、灰化段階で還元しやすくし、分析感度を向上させる。(4)過硫酸カリウムや過マンガン酸カリウムを添加し、有機金属化合物になっている分析元素を分解する。同時に原子価の整合を行う。(5)Mo, Ti, V, Caなどを添加し、分析元素のカーバイド生成を防ぐ。(6)条件によっては高温炉の中は、プラズマまたはそれに近い状態なので、励起干渉が起こる。その結果、分析感度が低下する。これを防ぐためにMnなどの何かを添加する。といった方法がとられている¹⁾。このうち第1項の合金化が特に大切な分析技術である。これは分析元素がマトリックスモディファイヤーと金属間化合物を作ると、活量(活量係数)が減少する。この結果、分析元素の蒸発が抑えられ、高温になるまで合金の中に拘束される。このことを別の表現で表すならば、活量係数 γ が1よりも小さくなるということである。この γ と原子の蒸発の関係を高分解能の電子顕微鏡で見たのが図1、2である。これは分析元素がSnでマトリックスモディファイヤーにPdを用い、 Pd_3Sn_2 の金属間化合物の 940×10^4 倍の写真である²⁾。これの蒸発過程をVTRで録画し、その中から代表例として選んだものである。図1-1に見られるのこぎりの歯は原子*1個1個に対応する。温度は690℃である。図1-1の後しばらくすると、10原子層ぐらいが振動、動揺し始め原子1個1個が明確に確認できなくなる。その後、一気にこの10原子層が蒸発し、図1-3に見られる新しい層が出現する。この過程を別の角度から見たのが図2である。図2-1に矢印で示すが2個ペアになった

「マトリックスモディファイヤーの働きを観る」

蒸発前



蒸発直前



蒸発直後

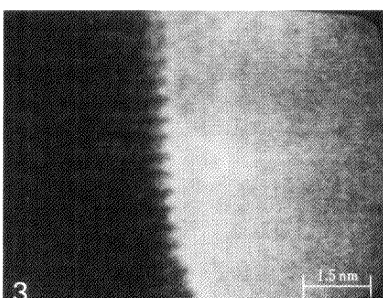


図1
原子配列の見える観察写真
1. 0秒, 2. 60秒, 3. 90秒,

原子が見える。これが激しく振動、動揺しているが、周囲の原子にしばられて蒸発できない。その後、表面の約10原子層が振動、動揺を始め、図2-2に示すように原子1個1個が確認しにくくなる。その後、この層が一気に蒸発し、新しい原子層が出現する。一方、純金属のSn, Pdの蒸発は表面の第1層から順次進み、この Pd_3Sn_2 の金属間化合物の蒸発とはまったく様子が異なる。

マトリックスモディファイヤーとしての働きは、これが分析元素と金属間化合物を作ると、分析元素の活量係数が減少する。これを原子レベルで見ると、この元素が周囲の元素によって拘束され蒸発できないことである。この

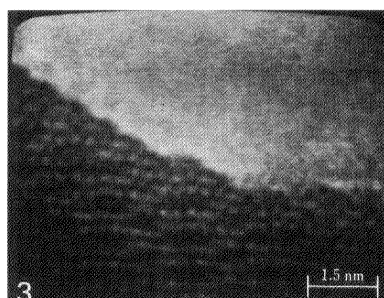
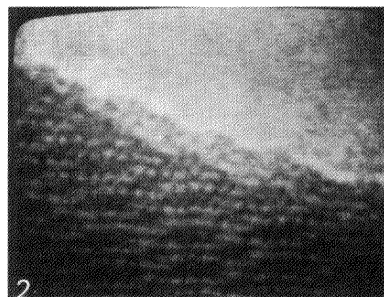
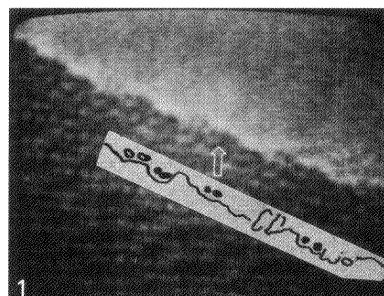


図2
原子のペアの見える観察写真
1. 0秒, 2. 30秒, 3. 34秒,

ことによって、灰化温度が上昇できる。また原子化もある高い温度になって一気に行われるため、急峻な原子化信号が得られる。

* ここで言う原子1個は、10個ぐらいの原子が縦に並んだ正面の像を指している。したがって、正確には原子1個ではないが、わかりやすくするため原子1個と表現した。

参考文献

- 1) 保田和雄：原子スペクトル分析の実際，講談社サイエンティフィク，p. 78(1993)。
- 2) K. Yasuda, Y. Hirano, K. Hirokawa, T. Kamino and T. Yaguchi, Anal. Sci., 9, 529 (1993) (保田和雄 記)

日立GC/三次元QMSの紹介

Introduction to Hitachi GC/3Dimentional QMS

望月 康平*

(平成 5 年 11 月 17 日受理)

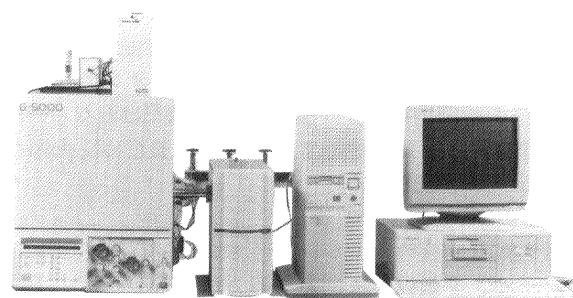
1. はじめに

有機化合物を対象とする分析では、より複雑な混合系から、より多くの情報量を得て、これをコンピューターを用いて解析する方法が開発されてきた。揮発性有機化合物の混合物を分離する手段として多く用いられているGC（ガスクロマトグラフ）と、高感度で有機化合物分子の構造情報を豊富に与えるMS（質量分析計）を結合したGC/MSは、このような開発の大きな成果である。この結果としてGC/MSは化学、薬学、医学をはじめ多くの分野で用いられるようになった。さらにGCではキャピラリーカラムが登場して高分離能を実現し、MSとの結合でもMS真空系へのキャリアガス流量の減少で真空系の簡略化が成された。MSについても、小型で高性能のQMS（四重極形質量分析計）の開発によって省スペースで低価格な装置が実現した。さらにデータ処理装置の進歩は、得られた多くの情報を効果的に処理して、分析結果の解析を容易なものとした。このような装置の進歩と応用技術の開発により、GC/MSは広く普及するようになった。最近では、水質分析などの環境分析分野をはじめとして、微量成分の監視などのルーチン分析に対応するため、より使いやすい装置が求められるようになった。日立製作所では、このようなニーズにこたえる装置として、GC/三次元QMSシステムを開発したので紹介する。

2. 従来装置とGC/MSの分析手法

従来最も多く使用されているQMSは、真空容器中に設置した4本のロッドに高周波と直流を重ね合わせた電圧を印加する。ロッド内に導入されたイオンのうち特定の質量を持つイオンだけが高周波に共鳴してこのロッド内を通過できる。QMSはその動作原理からMSフィルタとも呼ばれている。直流、交流の両電圧の比を一定とし、高周波電圧を掃引すると質量の違うイオンが順次QMSを通過し検出されて、マススペクトルが得られる。

分析される混合試料はGCに注入され、カラムで成分ごとに分離され、イオン源でEI（エレクトロンとの相互作用によってイオン化）される。その後、電界で加速されてQMS部に入る。イオン化の際の過剰なエネルギーによって分子は分子構造の弱いところから解裂し、構造情報を示すイオン群（フラグメントイオン）を生成する。QMSの電圧掃引によってこれら一連のイオンがマススペクトルとして得られる。このマススペクトルは化合物に特有なパターンを示す。マススペクトルは、データベースとして市販されており、化合物を同定する検索に利用される。マススペクトル中のイオンを積算した値は成分の量を表わしている。これを連続



日立GC/三次元QMSシステム

的にプロットしたものがTIC（全イオンクロマトグラム）である。微量成分の定量分析を行う場合は、化合物に特有のイオンを時分割で選択的に測定（SIM）する。この場合特定イオンが検出器にとらえられている時間を長くしてSN比の改善が行われている。

QMSを用いたシステムでは、このような分析手法の高度化が図られてきた。しかし、環境分析などでは、多成分を高感度で分析する必要があり、特定イオンの複数同時設定や分析成分の特定など、分析に煩雑さが避けられないのが現状である。

3. 3DQの原理と特徴

三次元QMS（3DQ）は、分析イオンを三次元空間に残して測定するため、高感度な分析を実現することができる。

本体部は二つのお椀（わん）状のエンドキャップを向かい合わせにして、その間にリングを挟んだ構造となっている。このリングにQMSと同様の高周波を与えることで、中心部にイオンを共鳴させる場を形成する。QMSの場合は特定イオンだけが共鳴する場を作ったのに対し、3DQではすべて

	QMS	3DQ
構成図		
原理	通過するイオンを質量分離	いったんトラップしたイオンを放出しながら質量分離
イオン化時間 質量数	1ms	100ms
感度比	1	100

図1 QMSと3DQ

* 株式会社日立製作所 計測器事業部

のイオンが安定になる条件が作られる。このため、3DQでは、測定領域全域のイオンをすべて残すことが可能となる。この条件下で、GCからの流出成分を導入して、熱電子を当ててイオン化すると、生成したイオンをすべて残すことができる。適度な時間経過した後、質量分離させながら、検出器にイオンを放出することでスペクトルが得られる。この方式は、生成イオンを損失なく利用できるため、イオン検出の効率が良い。スペクトル測定のための時間は、QMSが100 ms以上であるのに対し、 μ sオーダーで可能である。そのため十分なイオン量が得られる。個々のイオンの検出は、QMSでは掃引時間内のわずかmsオーダーの間だけとなるのに対し、3DQはイオン量を増幅することとなるため、大幅な感度の向上が図れるのである。

4. 日立3DQの特徴(FNF法)

3DQは大幅な感度の向上が図れるものの、従来のシステムでは、イオンを選択して測定する方法(SIM)などの手法を用いることができなかった。日立製作所では新技術としてFNF (Filtered Noise Field) 法を開発し、3DQの特徴をさらに生かすことができるようになった。

FNF法は、3DQ内のイオンの共鳴周波数に合わせた高周波を加えると、イオンはエネルギーを吸収して安定領域から外れ、3DQから飛び出す性質を利用している。特定の周波数だけを除いたホワイトノイズを作り (Filtered Noise Field), リングに印加すると特定共鳴周波数に相当するイオンだけが残り、他のすべてのイオンが3DQから放出される状態となる。特定周波数を領域で指定すれば、分析領域の指定となり、高精度で指定すれば個別のイオンの設定となる。高精度の場合には、同時に複数の設定をすることも可能となる。したがって、QMSでは時分割で測定したSIMを、一度に行うことができ、感度、操作性とも大きな改善となる。

この方法を用いると、多くの夾雑物を含むマススペクトルの中から、注目する複数のイオンだけを残して分析することができる。また、放出するイオンを指定することで、バックグラウンドも除去できる。例えば、水質分析時の水

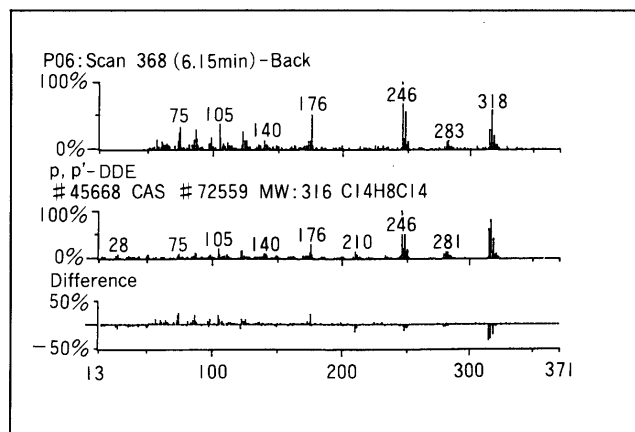


図3 20 pg DDEのデータ検索結果

のように分析に影響を及ぼす夾雑物のイオンを除くことも、分析手法の改善に役立つ。

5. 農薬の分析例

ゴルフ場の農薬や上水中の農薬の規制が定められて、微量の農薬の分析が重要となっている。従来のQMSでは、それぞれの対象となる農薬成分に特有のイオンを選択して順番に取り込むSIM法を用いて、規制値の監視を行っていた。SIM法ではクロマトグラムをトレースするため、取り込み時間の関係でイオンの同時設定は10個が限度とされる。また成分特定のため、2個のイオンの比の検出が必要である。そのため同時に検出できる化合物は、5個以下に限られてしまう。多成分の分析では、リテンションタイムを分割して、複数の測定イオンの組み合わせをあらかじめ設定しなければならず煩雑である。

高感度なシステムである3DQでは、同程度の濃度でフルスペクトルによる設定が可能となる。化合物の同定はライブラリ検索で正確に行えるため、特定イオンの設定は不要である。さらに、未知成分が含まれている場合にも同定が可能となる。

数種の農薬混合物中の20 pgのDDEを分析した例を、図2、図3に示す。

分析条件

試料：農薬混合物

試料量：20 pg

カラム：Methylsilicone
0.25×30 m

分離条件：170～250℃, 5℃/min

20 pgという微量でもベースラインノイズの少ないクロマトグラムが得られ、正確なスペクトルから、データ検索によってDDEが良い精度で検索できている。

6. 水分析への応用例

上水中の塩素化合物を含む揮発性有機化合物 (VOC) 23種が、有害物質として規制の対象となっている。これらの分析には、前処理装置としてPT (パージ・トラップ) が用いられ、濃縮の効果で通常SIMモードでの測定が可能となる。水分析用システムの構成を図4示す。水中のVOCはHeによって追い出され、トラップカラムにとらえられる。こ

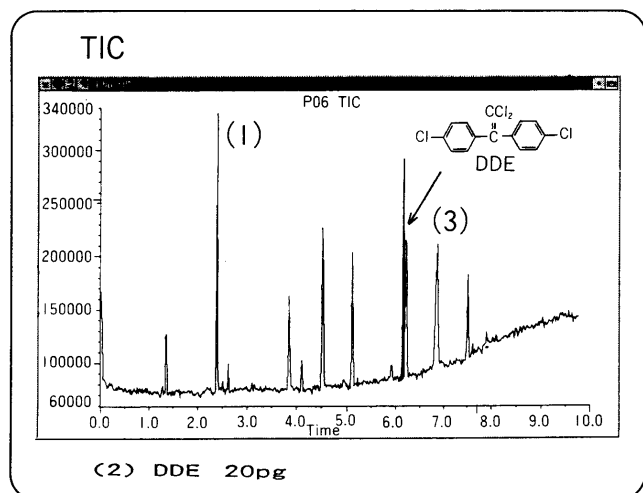


図2 農薬混合物の全イオンクロマトグラム

新水質基準への対応：バージ・トラップ法-GC/MS

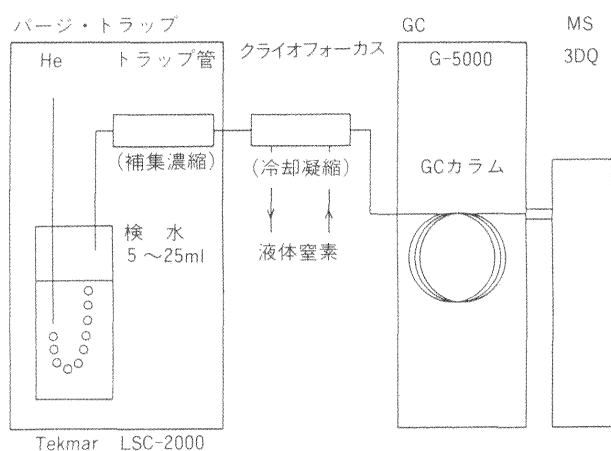


図4 バージ・トラップ-GC/3DQの構成

のVOCを冷却管で濃縮した後、GCで分離し、3DQで検出している。同図はVOC23成分の分析を行った例である。

分析条件

P/T：Tekmar

LSC-2000

GC/MS：日立GC/3DQシステム

カラム：Aquatic 60 m

イオン化：EI

データ収集モード：フルスキャンモード

試料：VOC23成分

0.1ppb溶液5 ml

3DQシステムでは、FNF法を用いて混入する水による影響を除去し、このような低濃度でもTICを得ることができる。フルスキャンによるスペクトルもSN比が良く得られ、正確なデータ検索が実現できる。

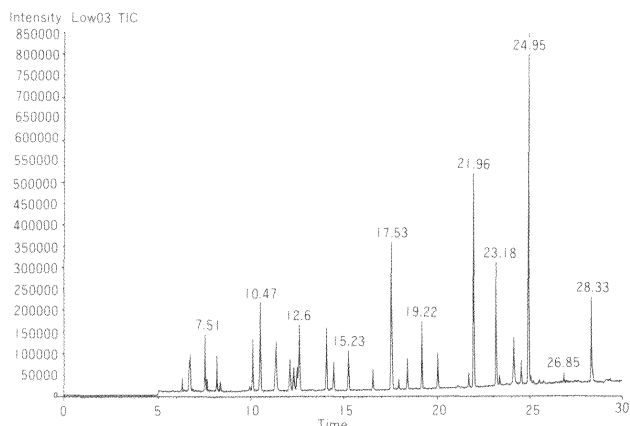


図5 0.1 ppbのVOC測定 TIC

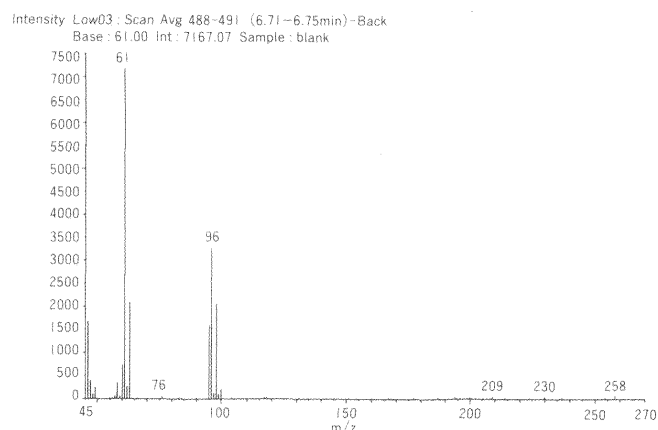


図6 0.1 ppbのVOC測定 マスペクトル

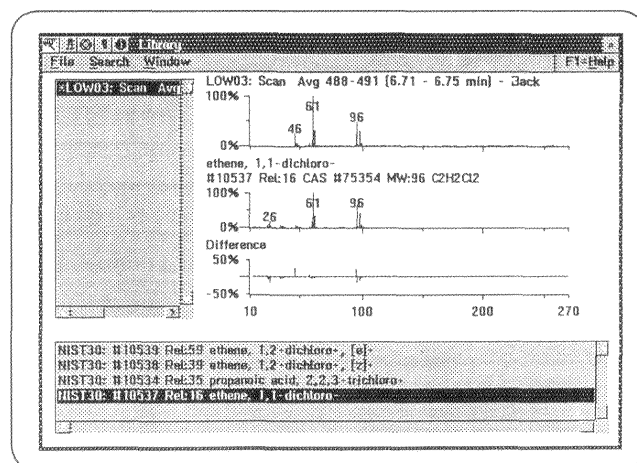


図7 0.1 ppbのVOC測定 検索結果

7. おわりに

3DQシステムは、イオンを選択的に残して質量分離できる点に大きな特徴がある。このため、従来SIM法の使用が必須(す)であった分析も、フルスペクトルモードで行えるようになった。これにより、分析領域が広がり、手間も大幅に軽減できるようになった。このような感度の向上は、現在微量成分分析で多くの時間を要している前処理の簡略化への道を開くものとなる。

3DQシステムそのものも、今後特徴を生かした機能の向上が見込まれている。選択された特定イオンによる化学イオン化法、スペクトル中の特定イオンの解裂を解析して高度な構造情報を得たり、高選択の検出器として用いるMS/MS法などがその例である。このように多くの可能性を持つ3DQシステムは、今後さらにGC/MSの可能性を広げるものと期待される。

新製品紹介

マルチメソッド HPLCシステム

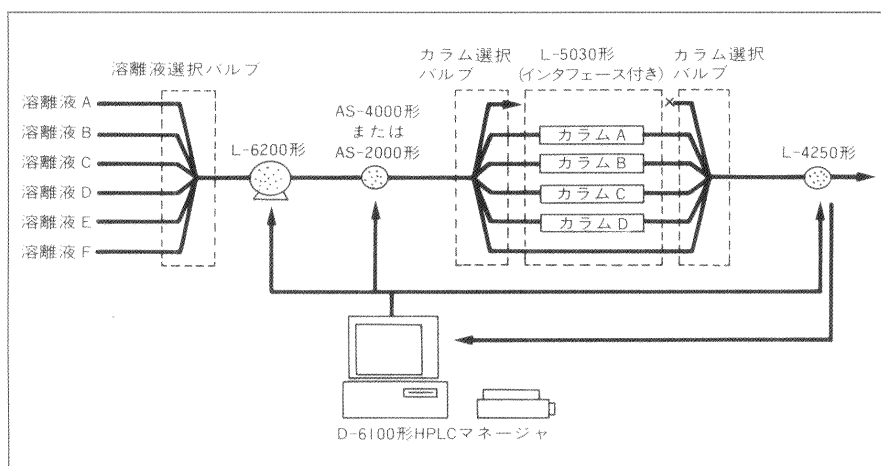
— HPLCマルチカラム自動化 —

生化学、薬学など広い分野で液体クロマトグラフィーが用いられています。分析対象の多様化に伴い、複数のカラ

ムや条件を選択して使用することが多くなっています。このシステムは、カラムの切り替え、分析条件の設定、平衡化から測定までを自動的に行い、面倒な交換作業を不要としました。大きく性質の異なる複数成分の自動連続分析や分析条件最適化実験の省力化に威力を発揮します。

■ 主な仕様

1. 最大5種類のカラムを設置可能
2. 最大50の分析条件を設定可能
3. 自動電源遮断など自動化対応機能

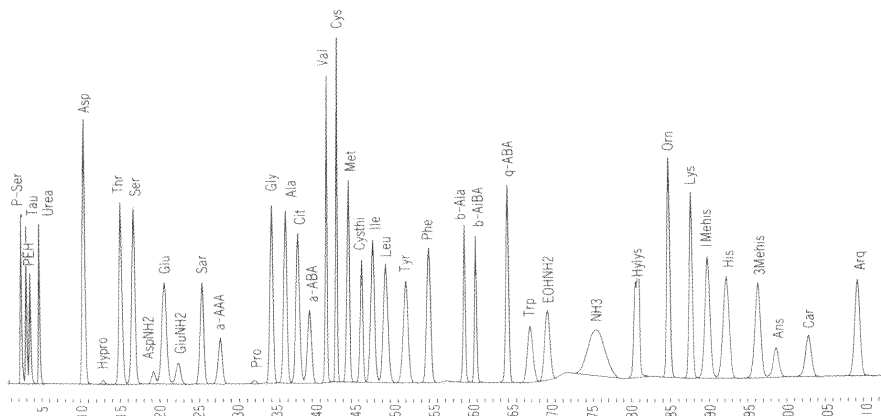


L-8500A形 日立高速アミノ酸分析計

納入実績1,600台と33年に及ぶノウハウの蓄積を基に、操作性と基本性能が一段と改善されました。新しく追加された特長は次のとおりです。

- (1) 定量分析の再現性は変動係数で1%以内(標準分析法: Gly, His)です。
- (2) 市販の試薬を試薬瓶のまま、中味を移し替えることなく装置にセットできます。
- (3) 試料冷却を内蔵の電子冷却装置(オプション)で行います。

品質管理、臨床検査、生化学の研究など幅広くご利用ください。



生体液アミノ酸(混合物)測定例

HPLC高感度 検出器シリーズ

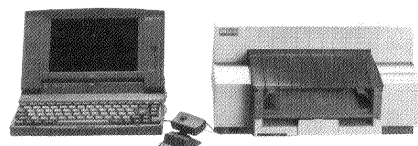


HPLC 高感度検出器シリーズ

L-4000H形UV検出器・L-4200H形UV-VIS検出器は、高輝度ランプの採用などによってノイズを低減しました。さらに、ドリフトを減少させ、よりいっそうの高感度領域の測定にも対応できます。

L-3730形電導度検出器は、イオンクロマトグラフィーに用いられる検出器で、ノイズ・ドリフトの原因となる溶離液の温度変化を直接測定し、補償することで、大幅な感度の向上を図っています。水道水の分析などに最適な検出器です。

日立D-1500形データ処理装置



D-1500形クロマトノートJ

D-1500形クロマトノートJは、液体クロマトグラフ・ガスクロマトグラフに用いるコンパクトなデータ処理専用のPCデータステーションです。

大型液晶・マウス操作・わかりやすい日本語表示で、2チャンネルのデータ収集・多彩なデータ処理を容易に行えます。また、ハードディスク・フロッピーディスクを装備しており、データの保存が可能です。

さらに、汎(はん)用PC(98NOTE)を利用しているため市販ソフトが使用でき、より高度のデータ解析まで対応できます。

日立製作所の環境への取り組み

Hitachi's Approach to the Global Environment

宮寺 博*

(平成5年11月10日受理)

1. はじめに

1981年のオタワ・サミット以来経済宣言で地球環境保全に触れる慣習が生まれ、1989年のアルシュ・サミットではその1/3が環境問題に充てられている。そして'92年6月リオデジャネイロで今世紀最大の国際会議「地球サミット」が開かれ、環境問題はまさに人類の、いや地球そのものの生存にかかわる問題として重大視されている。

わが国では1970年代に公害問題が深刻化した際、世界に先駆けて環境対策を推進し、さらに1973年以降2回の石油危機を乗り越え、エネルギー消費量当たりのSOx, NOx量やGNP当たりのCO₂放出量は世界一少なくなっている。

2. 日立製作所の取り組み状況

(1) 生産活動

日立製作所は早くから環境問題を事業活動遂行上の重要課題の一つと考え、図1に示すように'71年9月に「環境整備推進センタ」を設置した。自社内の生産活動上の環境保全を図るために、公害防止施策の策定、環境設備投資の推進、公害発生のおそれのある作業の管理方法の確立とその監視、法令・技術の情報収集と交流などを実施してきた。

'91年4月に発表された「経団連地球環境憲章」の主旨に沿い、'91年6月に副社長を本部長とする「環境本部」に格上げし、オゾン層保護対策、地球温暖化防止、産業廃棄物、

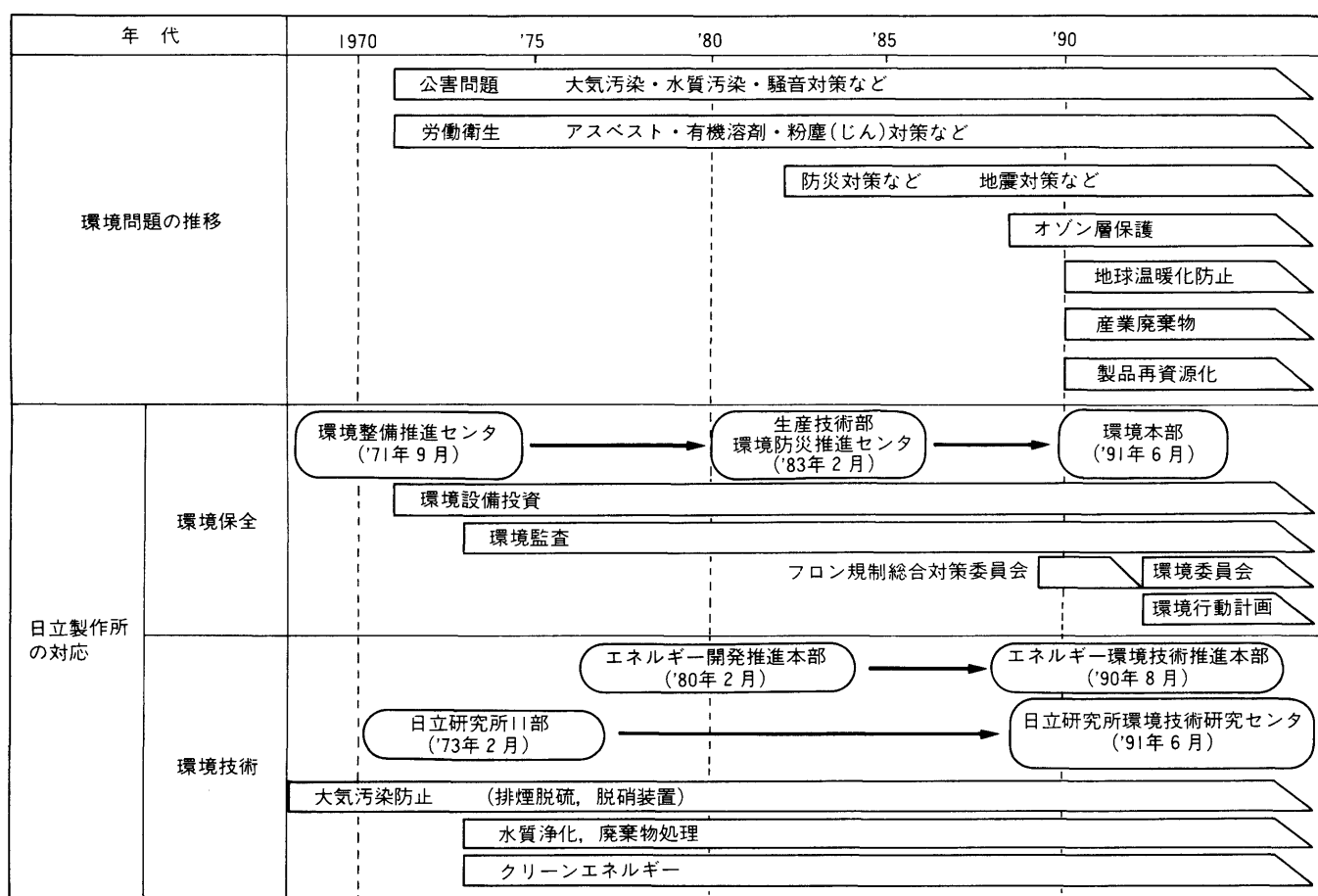


図1 環境問題の推移と日立製作所の取り組み

日立製作所は環境問題の推移に合わせて担当組織の充実を図るとともに、技術開発、環境設備投資および環境監査に積極的に取り組んでいる。

* 株式会社日立製作所 日立研究所

表1 環境行動計画

国際的なコンセンサスが得られず、明確な規制値が定められていないテーマについて定めた自主的な厳しい目標値を示す。

項 目	行 動 計 画
オゾン層保護	洗浄用フロンを'93年末、製品用フロンおよびトリクロロエタンを'95年末までに全廃する。
地球温暖化防止	売上高エネルギー原単位を、2000年までに'90年の35%削減する。
産業廃棄物	廃棄量を'95年までに'91年の25%、2000年までに60%削減する。
製品再資源化	家電品、OA機器、コンピューターおよびその周辺機器について、'95年度までに下記を達成する。 (1) 分解時間半減 ('92/4月～9月ベース、'95年新製品達成) (2) リサイクル可能率30%向上 ('92/4月～9月ベース) (3) 梱(こん)包用発泡スチロール50%削減 ('90/10月～'91/3月ベース)

製品再資源化の四つの委員会からなる環境委員会です。全社共通目標として表1に示す環境行動計画を策定した。

(2) 環境装置開発

一方、製品としての環境技術の開発については、大気汚染が大きな社会問題になった'60年代初頭に着手した脱硫・脱硝装置に端を発し、'73年には日立研究所内に環境対策技術の研究部を設置し、水質浄化技術、廃棄物処理システム、石油代替クリーンエネルギー技術、高効率火力発電システム、熱利用システムなどの開発を推進してきた。'91年6月、「環境技術研究センタ(GREENセンタ)」と改称・強化し、全社的視点から環境に関する総合的な基礎技術開発に取り組んでいる。また、'80年に本社機構内に「エネルギー開発推進本部」を新設し、環境機器、新エネルギー、省エネルギー技術などの開発を推進し、'90年8月には「エネルギー・環境技術推進本部」と改称し、電力・産業分野を中心に地球環境問題への対応強化を図った。

わが国の環境技術、エネルギー技術は世界的にも最高水準にある。この技術を全世界に普及させるだけでも地球環

境に多大な貢献ができるが、現実には経済問題も絡み容易ではない。環境対策は経済的には負の効果しかもたらさないと考えられがちであり、確かに環境対策の完備したわが国の発電プラントからの電気料金は世界でも最もコスト高であるが、それでも経済大国と言われるまでに発展してきた。国内産業界の省エネルギー努力を大いに評価すべきであるが、低い人件費や環境破壊拡大によって安価に製造された海外の原材料や中間製品の輸入によって支えられていることも考慮しなければならない。いずれにせよ自国内だけの対策で「良い子」になっていても地球環境問題は解決できず、国情に応じた技術の移転や新技術の開発が必要である。

3. 今後の取り組み

従来の工業技術は意識的にはないにしても、環境の犠牲の上に経済性を追及してきた。これからは、環境原理の概念の導入や課徴金・補助金の活用などにより、経済性を多少犠牲にしても（これには反対の意見も多い）環境に優しい技術の実用化が促進されるであろう。また、廃棄物は身近でかつ緊急の環境問題であり、埋め立て地の不足や資源的制約からリサイクルが重要な課題となっている。省資源生産プロセスや長寿命・省エネルギー型製品の開発とともに、廃棄時の環境汚染や再利用のしやすさも考慮した製品設計が重要であり、流通・回収まで含めた総合的な社会システムの見直しも必要である。

計測技術は、これら環境問題に対し重要な役割を担っている。環境問題の本質を解明するための継続的かつ広範囲に及ぶ地球環境監視技術、環境規制に対応した地域環境値の測定、発電プラント・一般産業プラント・公共環境システムなどを環境基準内で運用するためのセンシング技術とそれを応用した制御技術、環境浄化用触媒の開発に必須な表面現象解析、等々に計測技術への期待は大きい。

いったん失った自然を取り戻すことは不可能に近い。一時・一国の利益を優先する国家・社会・個人のエゴイズムが地球の破壊・破滅を招こうとしており、まさに人類の英知が試されている時代とも言えるであろう。日立製作所も環境保全は企業の社会的使命であることを認識し、技術開発で貢献していきたいと願っている。

Topics

ニューアース'93 (地球環境技術展) 開催さる

地球環境の改善を目的に、環境の総合展示会が去る12月7日から10日まで、

インテックス大阪で開催され、日立製作所もエネルギー、大気、水環境、廃棄物、家庭電気コーナーに各環境改善の先端技術を展示した。計測器事業部からは、水質分析の機器の代表として、原子吸光光度計の実機展示と水質分析に対する各種分析機器データのパネル展示を行った。

(山本秀雄記)



写真：日立コーナー

日立科学機器 (HPLC) 分析支援エキスパートシステムの紹介

Hitachi Scientific Instruments Expert System for HPLC Analysis

橋本 正雄* 吉田 慎* 浜野 吉政** 佐久間 晃子** 田上 孝一***

(平成 5 年 11 月 17 日 受理)

1. はじめに

エキスパートシステムは、情報技術の立場からは知識ベース技術 (Knowledge-based Technology) を適用したシステム全般を指す。それは「専門家」(エキスパート) の知識獲得、知識表現および推論手続きという三つのグループの技術から構成されており¹⁾、ある程度定まった概念である。しかし、ある問題解決システムで、これらの技術が互いに明確に分化していなくても、問題としている仕事の領域の専門家が持つ知識をコンピューターに何らかの形で転移して、システムとユーザーの関係の仕方が対話的 (日常言葉かどうかは別に) して) であれば、広い意味でエキスパートシステムと呼ぶことを禁止するほど明確な概念とはなっていないようである。

このような広義のものも含めて、近年エキスパートシステムは多くの分野で運用、開発されており²⁾、分析化学の分野もその例外ではない^{3)~6)}。特に液体クロマトグラフィー (HPLC) では NMR や IR などの分光分析に比べて分析の専門家の知識や経験に頼る部分が大きく、エキスパートシステム構築の対象になるべきものと考えているが、製品レベルまで開発されたものは多くはない⁶⁾。

今回、筆者らは HPLC 分析の専門家の知識 (最適分離条件をどう達成するかという) をクロマトデータシート (クロマトグラムと分離条件を記憶) の形で知識データベース化し、これを検索することでユーザーに知識を伝達することができ、かつ知識データベースに登録されていない知識は数式による内外挿で推論するというエキスパートシステムを開発したので紹介する。このシステムは、すでに開発した ICP 発光分析エキスパートシステム⁷⁾ や NMR 検索同定システム⁸⁾ と相まって、「日立科学機器分析支援エキスパートシステム」の一環となるものである。

2. 本システムの概要

本システムの概念図を図 1 に示す。画面中央のパーソナルコンピューターの記憶部 (ハードディスク、フロッピーディスクなど) に専門家の知識としての、ある分離条件下でのクロマトグラムを各成分に分解して記憶させる。これらの成分はピーク情報 (保持時間、半値幅、強度) と分離条件 (カラム種、温度、流速、溶離液組成) を持ち、カラムの種類と成分が属する応用分野や化合物分類上の分野によって分類されている (図 2)。

各成分の属する分野の分類をどのように決めるかという

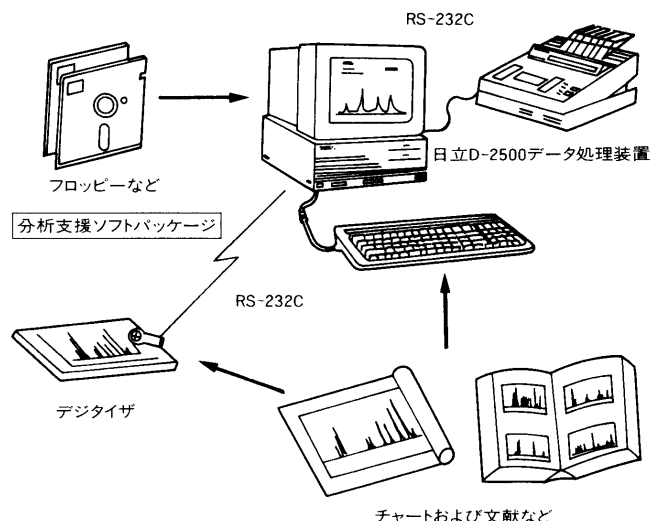


図1 HPLC分析支援エキスパートシステム概念図

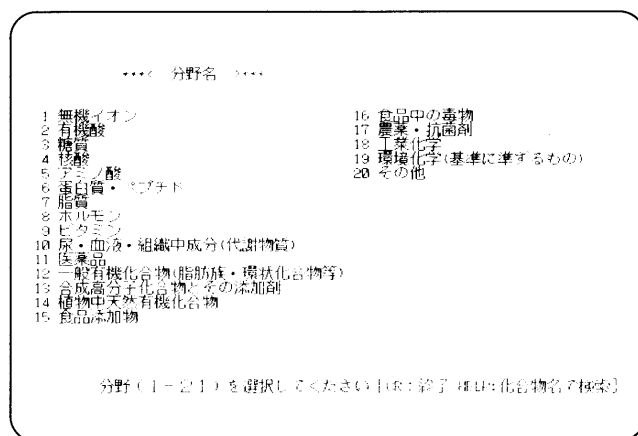


図2 成分所属分野の分類表画面

ことにも専門家の知識が入っている。NMRや赤外分光スペクトルのデータベースの分類と対比すると、分野分類の仕方が一貫していないようにも見えるが、一つのカラムが幾種類もの分野の成分に対応できるというHPLCの特性を反映したものと解釈できる。

ピーク情報はキーボードから入力するほかに、日立D-2500形クロマトデータ処理装置を介して、クロマトグラム測定装置から取り込むことができる。またクロマトグラムが、記録チャートだけしか入手できない場合は、デジタイザ⁸⁾、⁹⁾によって数値化した後、ピーク検知して強度、半値幅を求める付属プログラムを装着している。

* 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 理博
 ** 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
 *** 日立計測エンジニアリング株式会社 品質保証部

このように、本システムはユーザー側でもデータベースを構築できるという大きな特徴を持つので、専門家による教育や知識の交換伝達、蓄積などに威力を発揮することが期待される。

データベースの入力・修正は、図3に入力画面の一例を示しているようにきわめて容易である。

システムプログラムはMS-DOS版N88日本語ベーシックで記述されたものをコンパイルしたものである。

データベースについてはフロッピーディスク1枚(約1Mバイト)に3,000強の成分を登録できる。パーソナルコンピュータとしてはNECのPC-9801シリーズに対応しているが、BASICが動作する環境があれば他機種についても対応は十分可能である。

3. 主な機能と適用例

(1) 検索のモード

数種の糖成分を分析する課題があるものとする。システム起動後、図2の画面に達したユーザーは分類3を選択するであろう。もし自分の分析したい成分がどの分類に属するか不明な場合は、化合物一覧表を出してその中から一致するもの、または類似するものを選択すればよい。

その結果、糖質に関する分析例が分離条件とともに一覧表として表示される(図4)。

任意の(自分の課題に近い)分析例の番号を入力すると、

898 Betaine std.

化合物 分野名 カラム名	Sucrose 糖質 3013-N	(CONC. 20mg/ml) (4×154mm)
--------------------	-------------------------	----------------------------------

1 保持時間	12.62	11 カラム温度	RT
2 半値幅	0.9	12 シート番号	631
3 強度	71.692	13 化合物	
4 分離法	分配(脂溶性)	14 分類	3:1
5 溶離液	CH3CN	15 化合物濃度	
6 流速	1.0	16 波長	
7 検出法	RI	17 試料	
8 濃度	67.5%	18 サイズ	
9 溶媒2	H2O	19 時間-濃度表	
10 溶媒3	CH3OH 12.5%	20 終了	

項目(1-20)を選択してください[CR:終了]

図3 ピーク情報の入力/修正画面

図5のようにその分離条件でのクロマトグラムが表示される。各成分ピークはガウス近似⁷⁾の線形で近似しているので実測とは完全には一致しないが実測チャートと対比するには十分である。また、保持時間の単位はすべて“分”とした。

着目する成分をペイントする機能があるのであらかじめその成分を指定しておけば初期画面に戻るまでは図4のリスト中のどの例を選んでも、その成分をペイントして表示させることができる。

このように、クロマトデータ集⁹⁾の分析例を手でページを繰ると同等の感じで検索できるので、コンピュータとの関係に違和感が少ない。データの追加や交換、削除が自由にできるのも別の利点であろう。

(2) シミュレーションのモード

上述のように本システムは、検索のモードを機能の基本としているが、データベース中に希望の測定条件にある程度近いものがあれば、それを用いて希望する条件のクロマトグラムを予想する(シミュレーション)機能を持っている。

シミュレーション機能の典型的な応用例として、イソクラティックなモードのクロマトグラムからグラジエントのクロマトグラムを予想する例を示す。

図6, 7はメタノールを溶離液として、その濃度を变化させたときの芳香族炭化水素化合物の混合物のイソクラティックなモードのクロマトグラムである。

溶離液濃度 C_0 のときの成分 i の保持時間 Rt_0 が既知ならば、濃度 C_x のときの同成分の保持時間 Rt は(1)式で近似できる。

$$Rt = Rt_0 \times \frac{a}{1 + bC_x} \quad \text{.....(1)}$$

a , b は実験パラメーターである。(1)式から濃度 C_1 , C_2 での保持時間をそれぞれ Rt_1 , Rt_2 とすれば、

$$a = \frac{Rt_1}{Rt_0} \times (1 + bC_1) \quad \text{.....(2)}$$

$$b = \frac{Rt_2 - Rt_1}{Rt_1 C_1 - Rt_2 C_2} \quad \text{.....(3)}$$

となる。

(1), (2), (3)式から任意の濃度 C_x での保持時間 Rt は C_1 , C_2 , Rt_1 , Rt_2 が与えられると予測することができる。溶離液濃度が90%のときのクロマトグラムの予想図を図8に示す。

*** データリスト ***

分野

カラム名

化合物名

3 糖質

C-614

Fructose

No.	シート 濃度	カラム 液 H:	タイトル 液 B:	液 C:	温度 °C	流速 ml/min.
1	631	3013-N	Betaine std.			
	67.5%	CH3CN	H2O	CH3OH 12.5%	25	1
2	711	LiChrosorb	アミノ基シリカゲルによる糖分析			
	72.5%	CH3CN	H2O 10%	CH3OH 72.5%	25	1
3	712	LiChrosorb	アミノ基シリカゲルによる糖分析			
	80%	CH3CN	H2O 20%		25	1
4	5310	C-614	マーマレード中の糖の分析			
	0.1mM	NaOH	H2O		60	1
5	5300	C-614	イチゴジャム中の糖の分析			
	0.1mM	NaOH	H2O		60	1
6	680	3013-N	+結晶中の糖類の分離			
	18.6g/l	ホウ酸	NaOH	H2O	60	.4
7	810	3013-N	+糖の分離定量(std.mix.)			
	18.6g/l	ホウ酸	NaOH	H2O	35	.4

(CR: 次ページ No.: クロマト表示 HELP: 終了)

図4 分析例リストの表示画面

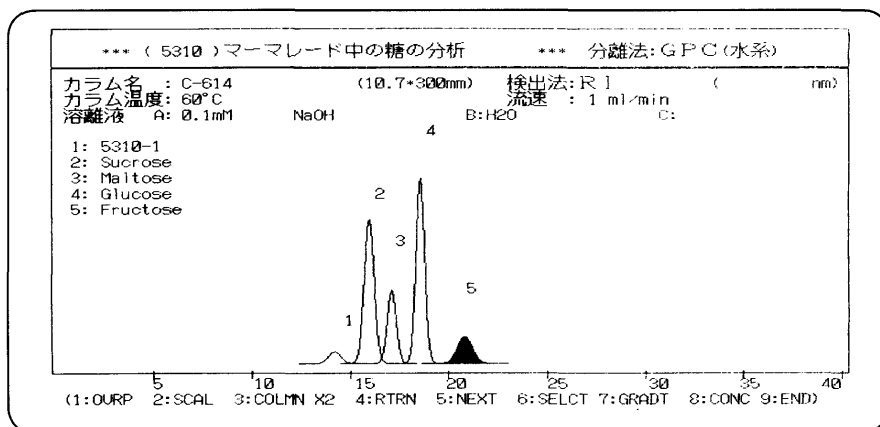


図5 クロマトグラム表示画面

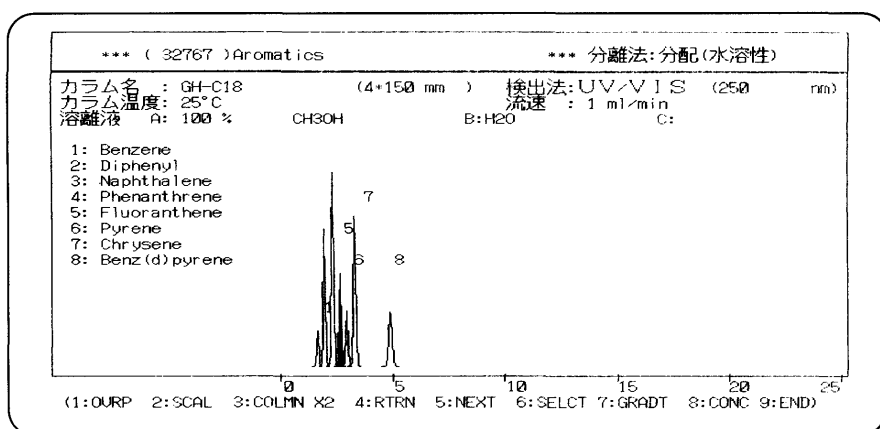


図6 100 %メタノール溶離液での実測対応のクロマトグラム

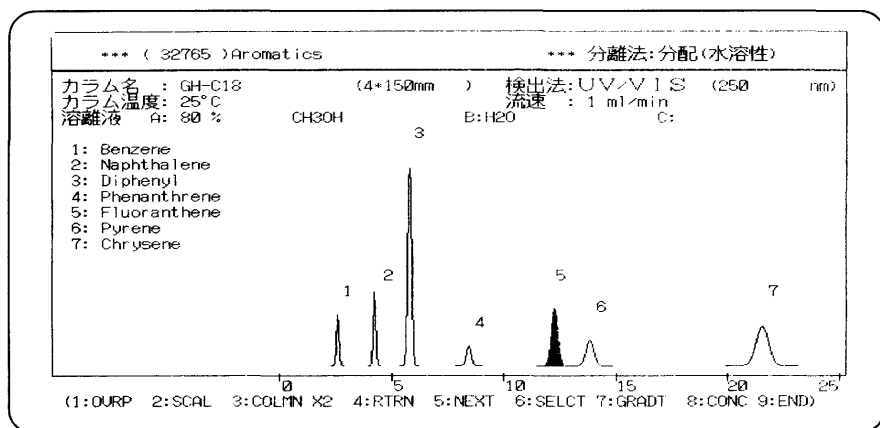


図7 80 %メタノールを溶離液での実測対応のクロマトグラム

実測結果は省略するが、ほぼ問題なく一致する結果が得られる。しかし予想できる濃度範囲をあらゆる場合について確認しているわけではない。特に極端な低濃度については、実測に時間がかかるので今後の課題となろう。

さて、グラジェントの予想に入る。時刻 t_1 で濃度 C_1 の溶離液が時刻 t_2 で濃度 C_2 になるように直線的に変化するとき t_1 と t_2 の間の時刻 Rt での濃度 Cx は次式で表される。

$$Cx = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \times (Rt - t_1 - \Delta) + C_1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 Δ はミキサのVoid Volumeである。

$D = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ において(1), (4)式から Cx を消去して、 Rt についての二次式が得られる。

$$bDRt^2 - \{bD(t_1 + \Delta) - bC_1 - 1\}Rt - aRt_0 = 0 \quad \dots\dots(5)$$

(5)式を Rt について解けば、グラジェントモードでの保持時間を予想することができる。

このようにして予想したグラジェントモードのクロマトグラムと同じタイムプログラムでの実測結果をそれぞれ図9, 10に示した。強度に関してはシミュレーションモードで

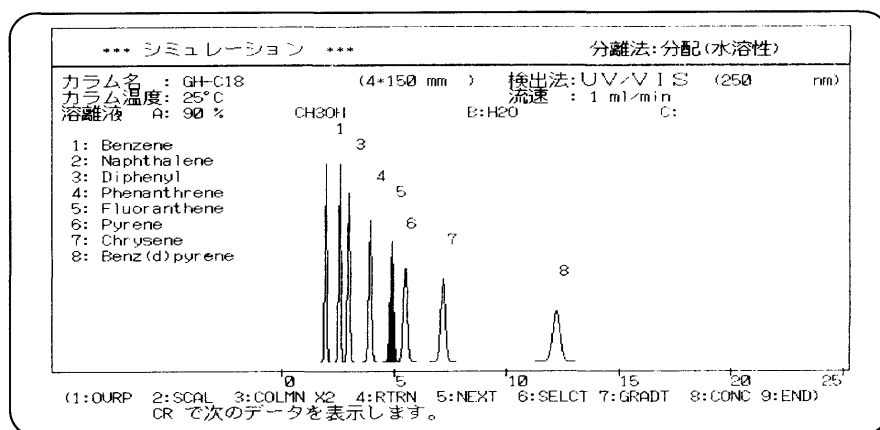


図8 90%メタノール溶離液でのシミュレーションクロマトグラム

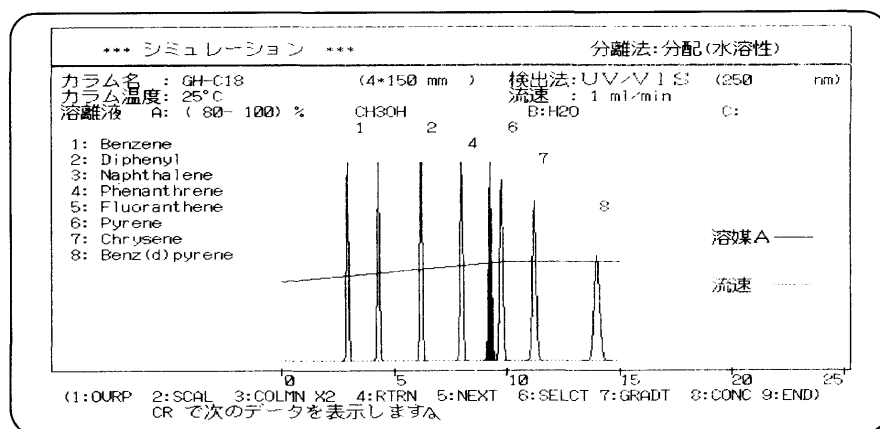


図9 溶離液濃度を80-100%にグラジェント変化させた時のシミュレーションクロマトグラム

は考慮しないので比較しないが、保持時間は実測とよく対応する^{*2)}。

しかし、 C_1 から C_2 への濃度変化が実験的に直線になるのかどうか、特に屈曲点でのふるまいには不明な点がある。実際、図9と図10の良好一致は Δ をハードウェア上の理論値から種々ずらしただけでは得られず、濃度変化の直線からのずれを考慮して初めて得られている。種々のケースにつ

いて詳細に検討はしていないので、この点に関しても将来の課題としたい。

以上、堂々とエキスパートシステムと命名するのは若干気が引けるが、分析の専門家の知識を引き出す試みとして製作してみた。本システムを多くのユーザーに使用してもらい、意見を聞くことができれば幸いである。

※1) グラフテック社製

※2) 保持時間7.92および12.25のピークならびにこれらより強度の小さいものは分析対象外の成分によるものである。

参考文献

- 1) P. Clark: 日経AI別冊, p.118 (1990冬号)
- 2) 日経AI別冊, p.46 (1991冬号)
- 3) G. Musch, M. de Smet and D. L. Massart, J. chromatogr., **348**, 97 (1985)
- 4) E. J. Hasehoehr, J. H. Perkins, and P.R. Griffiths, Anal. chem., **64**, 705 (1992)
- 5) P. de B. Harrington, T. E. Street, and K. J. Voorhees, F. R. di Brozolo and R. W. Odom, Anal. chem., **61**, 715 (1989)
- 6) 神野: ぶんせき, **1993**, 521 およびその引用文献
- 7) 日立理化学機器分析データ集, ICP発光分析分光干渉図集 (1992)
- 8) 日立理化学機器分析データ集, ステロイド類 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル概念図 (1993)
- 9) 日立理化学機器分析データ集, 液体クロマトグラフ (1988)

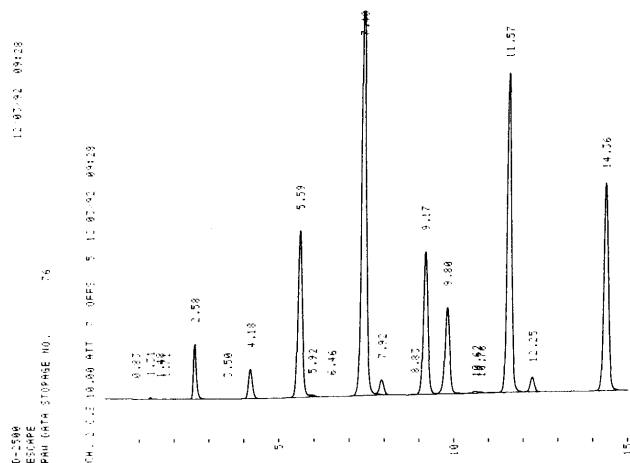


図10 グラジェントの実測クロマトグラム

めっき液分析システム

Analytical System for Plating Solution

本田 俊哉* 黒石 忠文* 前小屋 千秋*

(平成 5 年 11 月 17 日 受理)

1. はじめに

各種めっき製品の高品質化および安定化を図るためには、めっき液を常に良好な状態に維持することが重要である。めっき液は温度、比重、pHなどのほかに主成分、微量成分、添加剤などの成分管理を行う必要がある。特にめっきの仕上りを良くして品質を向上させることを目的として、種々の添加剤が入っているが、主成分以上にめっきの良し悪(あ)しに影響する。めっき液中の成分分析には、原子吸光光度計、分光光度計、液体クロマトグラフなどの汎用の分析装置が使用されている。しかし、サンプリングや試料を装置にかけられるようにするための前処理が煩雑であったり、時間がかかったり、また有機溶剤を使用することから安全衛生の面からも問題があり、分析の自動化が望まれている。

以上のような観点から、今回めっき液のサンプリング、前処理、測定までの一連の分析操作を自動化しためっき液分析システムを開発した。今回はこの分析システムをパーマロイめっき液の主成分(Fe, Ni)の成分管理と無電解めっき液中のジピリジル(2-2'ジピリジル)の分析を自動化したシステムを紹介する。

2. 本分析システムの特長

(1) プッシュボタン方式による簡単操作

分析条件を選定した後、プッシュボタンを押すことにより、自動的に分析が開始される。

(2) 自動希釈法による高濃度試料の分析が可能

g/lレベルの高濃度の試料でも自動的に希釈して分析することができる。

(3) フローインジェクション分析法による高精度分析

フローインジェクション分析法の採用により、主成分の分析精度が変動係数1%以内の高精度分析ができる。

(4) 自動サンプリングによるオンライン分析が可能

めっき液をポンプで一定時間ごとに分析計に送液することによって、自動サンプリングが可能である。

3. システム構成および各部の機能

システムの外観を図1に示す。本システムは試料導入部、分析部および制御部で構成している。各部の機能を次に述べる。

(1) 試料導入部

試料導入部では、めっき槽のめっき液をポンプで採取する。また、採取しためっき液および標準液を分析部に送る。

(2) 分析部

分析部では、めっき液および標準液を希釈、反応、測定の実行操作を行う。各成分の分析条件は、分析部のポンプおよびバルブを任意に選定することによって設定する。

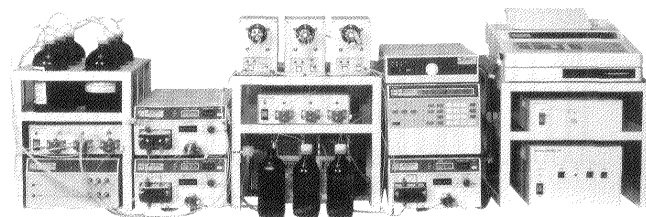


図1 パーマロイめっき液分析システムの外観

(3) 制御部

制御部では、試料導入部のポンプおよびバルブと分析部のポンプ、バルブ、吸光検出器、データ処理装置を制御する。

4. パーマロイめっき液中のFeおよびNiの測定例¹⁾

4. 1 分析成分および分析法

本システムでは、種々のめっき液の成分管理に使用できるが、パーマロイめっき液中のFe(II)イオン、Fe(II)イオン+Fe(III)イオンおよびNiイオンの定量法について示す。

(1) Fe(II)イオン：フェナントロリン吸光法(波長510 nm)

(2) Fe(II)イオン+Fe(III)イオン(全鉄)：アスコルビン酸還元-フェナントロリン吸光法(波長510 nm)

(3) Niイオン：アクア錯体直接吸光法(波長700 nm)

4. 2 分析流路および分析操作フロー

分析装置の流路系を図2に、分析操作フローを図3に示す。各成分は、Fe(II)イオン、全鉄(Fe²⁺+Fe³⁺)、Niイオンの順に分析する。各成分ごとに分析条件を設定した後、標準試料を分析して検量線を作成し、次に試料を分析する。

4. 3 仕様

本システムの分析に関する仕様を表1に示す。

4. 4 分析例

Fe(II)イオンに関する分析例を図4に示す。また、3成分の分析に関する分析精度を表2に示す。

5. めっき液中のジピリジル(2-2'ジピリジル)の測定²⁾

本測定例は、K-1000形日立フローインジェクション装置を用いたものであるが、今回紹介しためっき液分析システムでも分析が可能である(一部流路系の変更が必要)。

5. 1 流路系および分析法

本測定に使用した流路図を図5に示す。

2チャンネルメインポンプの一方からクロロホルムを流し、もう一方からは蒸留水を流して蒸留水の流れの中に試料を添加した後、セグメンタのところで合流させる。合流後、抽出コイル中でクロロホルムにジピリジルが抽出され、次いでセパレータで大部分のクロロホルム相が水相と分離さ

* 株式会社日立製作所 計測器事業部

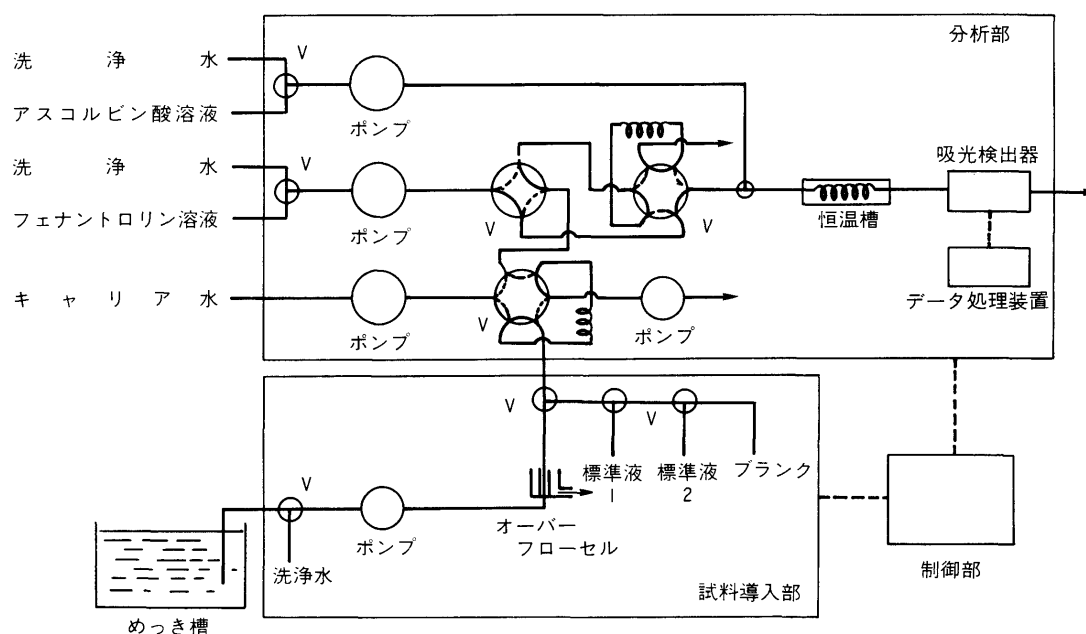


図2 パーマロイめっき液の分析流路

れてフローセルに入る。ここでクロロホルム相に抽出されてきたジピリジルの吸光度を波長282 nmで測定してジピリジルの濃度を求める。

5. 2 分析例

ジピリジルを蒸留水に溶かして調製した標準溶液の測定例を図6に、また、連続して分析した結果を図7に示す。

これに基づいて作成した検量線は良好な直線性を示した。同図は同一濃度(100 ppm)で20回繰り返し測定を行ったもので、変動係数が1.5%の結果が得られている。

6. おわりに

以上、めっき液分析システムについて紹介した。今回紹介した分析例のほかに種々の成分の分析が可能である。

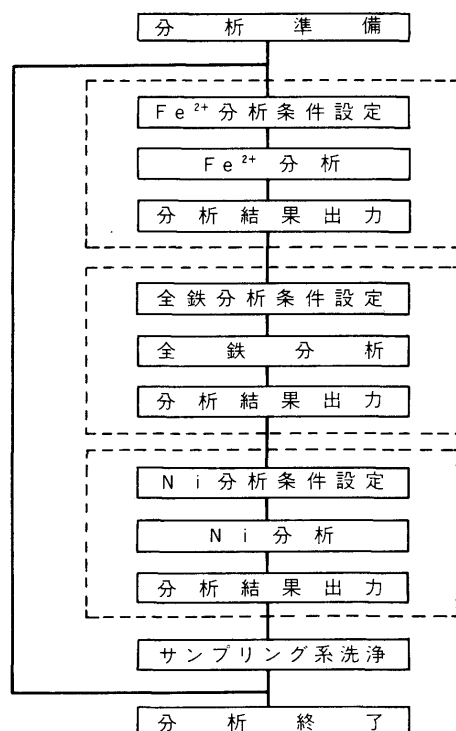


図3 パーマロイめっき液分析操作フロー

表1 パーマロイめっき液の分析仕様

項目	仕様	
分析成分	Fe(Ⅱ)イオン, Fe(Ⅱ)イオン+Fe(Ⅲ)イオン, Niイオン	
分析時間	15分/1成分	45分/3成分
分析法	Fe(Ⅱ)イオン	フェナントロリン吸光法
	Fe(Ⅱ)イオン+Fe(Ⅲ)イオン	アスコルビン酸還元—フェナントロリン吸光法
	Niイオン	アクア錯体直接吸光法
定量範囲	Fe(Ⅱ)イオン	0.1~2.5g/l
	Fe(Ⅱ)イオン+Fe(Ⅲ)イオン	0.1~2.5g/l
	Niイオン	30~90g/l
分析精度 (n=10)	Fe(Ⅱ)イオン	変動係数1%以内 [Fe(Ⅱ)イオン 1.5g/lのとき]
	Fe(Ⅱ)イオン+Fe(Ⅲ)イオン	変動係数1%以内 [Fe(Ⅱ)イオン 1.5g/lのとき]
	Niイオン	変動係数1%以内 [Niイオン 70g/lのとき]

表2 パーマロイめっき液の分析精度の一例

(n:10)

	Fe(Ⅱ)イオン	Fe(Ⅱ)イオン+Fe(Ⅲ)イオン	Niイオン
平均	2.525	2.527	70.75
標準偏差	0.018	0.016	0.51
変動係数(%)	0.71	0.63	0.72

単位: g/l

Fe(II)イオン

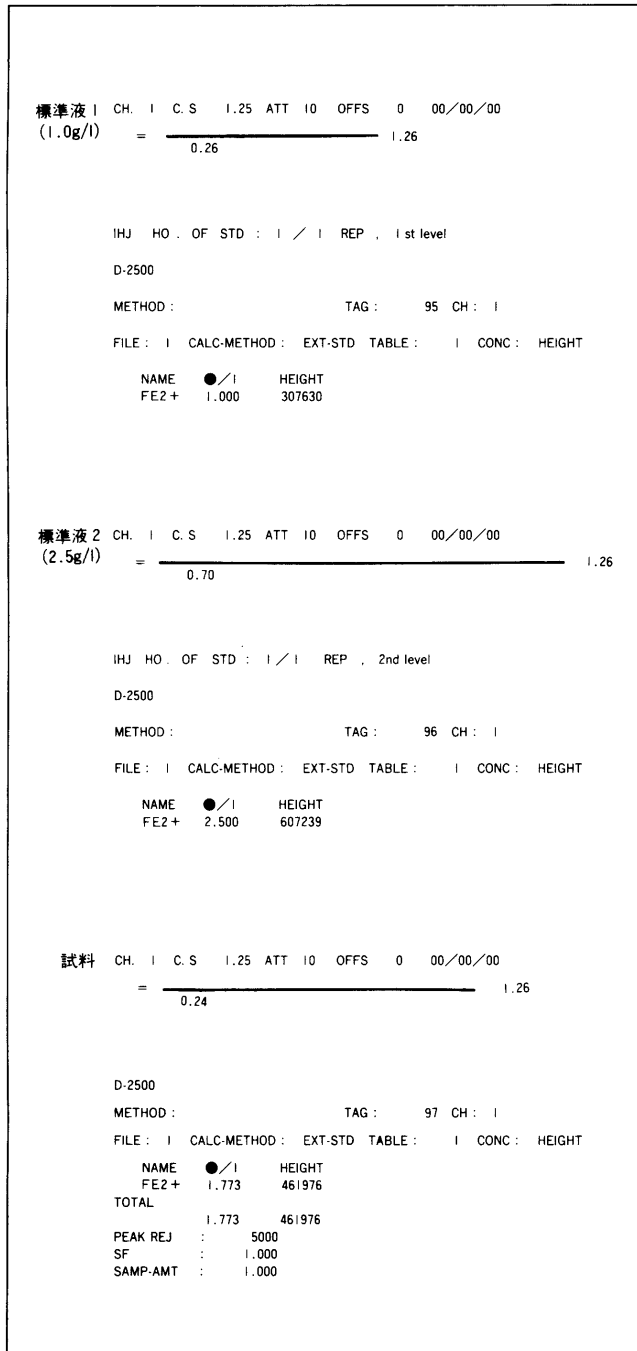


図4 パーマロイめっき液分析例 (Fe(II)イオン)

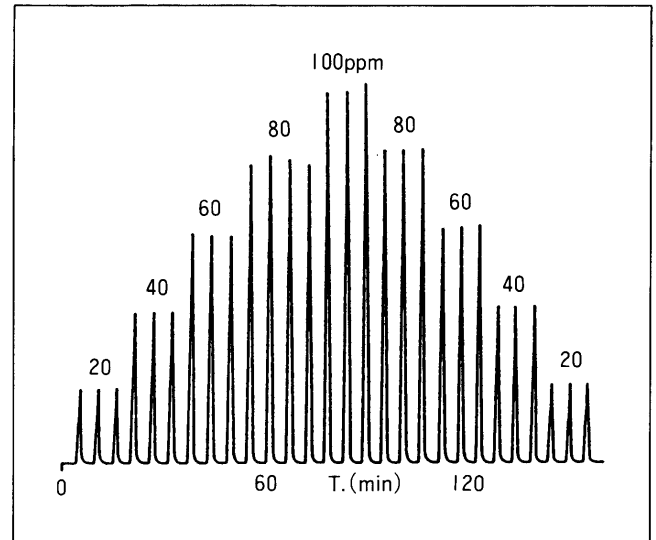


図6 ジビリジルの測定例

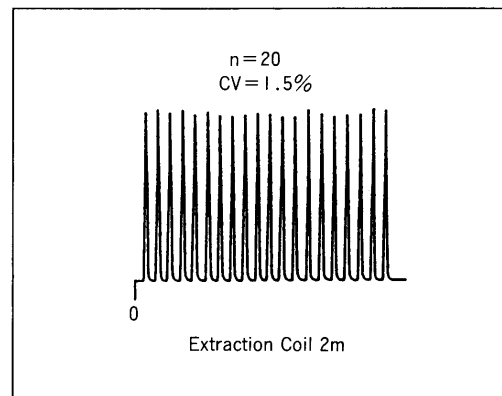


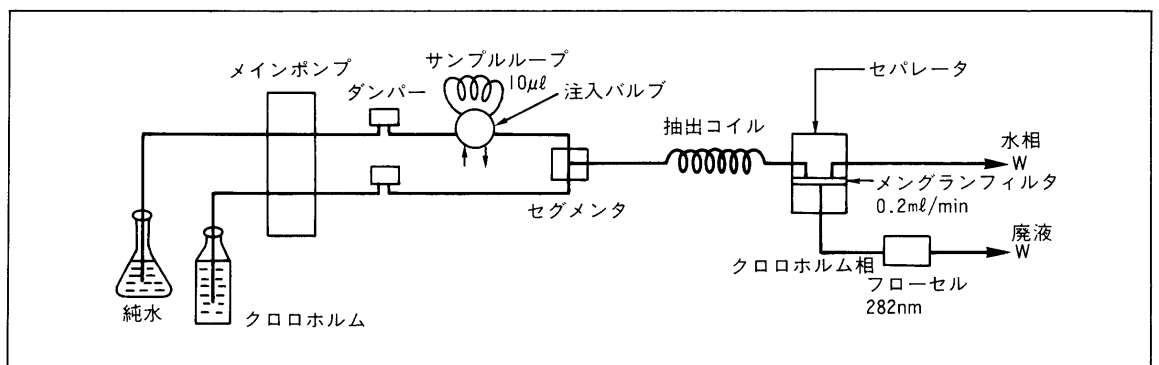
図7 ジビリジルの繰り返し分析例

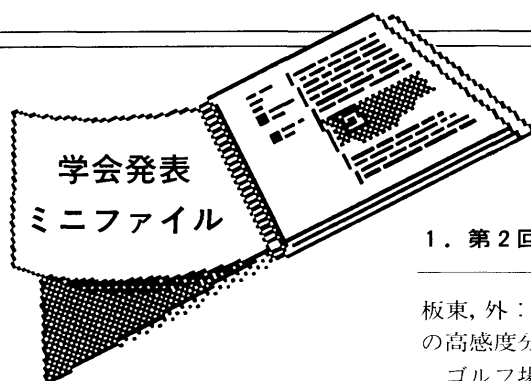
終わりに、本システムを実試料の分析に適用していただいたTDK株式会社千曲川工場の井原理恵殿に対し感謝する次第である。

参考文献

- 1) 木村富士巳, 井原理恵：第29回秋期講演会予稿集, 日本電子材料技術協会 (1992年10月)
- 2) 日立製作所：テクニカルデータUV No.49

図5 ジビリジル分析用流路図





1. 第2回環境化学討論会 (6/2~4, 北トピア)

板東, 外: 質量分析法による農薬 (DEP) の高感度分析

ゴルフ場農薬分析の対象となる各種成分のうち、トリクロロフォン (DEP) は熱分解されやすいので、一斉分析が困難とされていた。トリフルオロ酢酸を加えて誘導体化させることによってこの問題を解決した。1pgレベルが分析できた。

SAMPLE : 426 DEP + TFAA <<1PPB>>

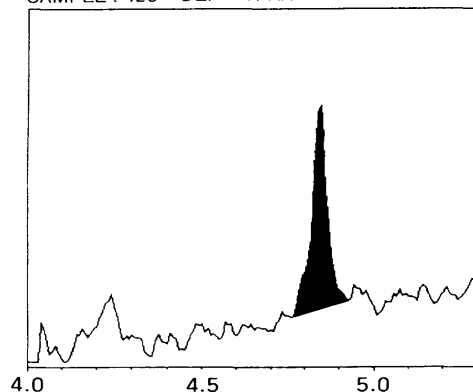


図1 トリクロロフォン-TFAのマスフラグメントグラム (1pg)

2. 第54回分析化学討論会 (6/5~7, 茨城大学)

白崎, 他: MIP-MSを用いた血中の微量金属の分析

微量重金属と疾病の関係の研究が進むに従い、より多くの元素をより低濃度まで測定する必要性が生じている。マイクロ波プラズマ質量分析計の多元素迅速・高感度分析能力に着目して、血液中のCr, Seなどppbレベルの重金属5元素の分析を試み、好結果を得た。

浜野, 他: アミノ酸代謝異常スクリーニングにおけるHPLCを用いた迅速分析

比較的単純なシステムでアミノ酸が分析できるプレカラム法が最近注目されている。アミノ酸代謝異常スクリーニングの対象となるPhe, Met, Leuなど7種のアミノ酸を14分サイクルで測定できる分析ソフトを開発した。プレラベル化処理機能を持つAS-4000形オートサンブラを用いた。

保田, 他: 高温炉原子吸光分析における金属モディファイヤーの役割

小島, 他: 5 μ l試料の吸光測定における測光精度の改善

神道, 他: 分光蛍光法による有機スズの定量の試み

仲村, 他: 炉内濃縮法を用いた血清中の微量金属の原子吸光分析

阿部, 他: FIAによる鉄鋼中リンの簡易迅速定量

前小屋, 他: シングルショットによる流れ分析

薛, 他: マイクロサンプリング法のMIP-MSへの応用

保田, 他: 血中グリコヘモグロビン分析における界面活性剤の影響

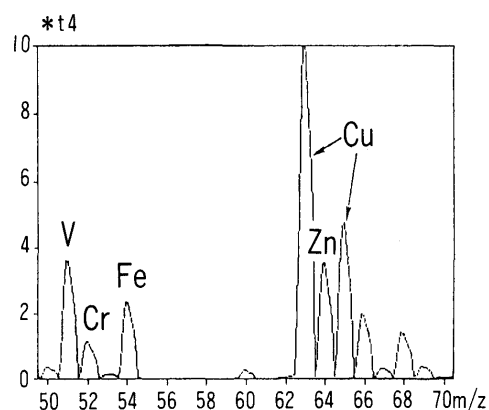


図2 灰化血清試料の質量スペクトル

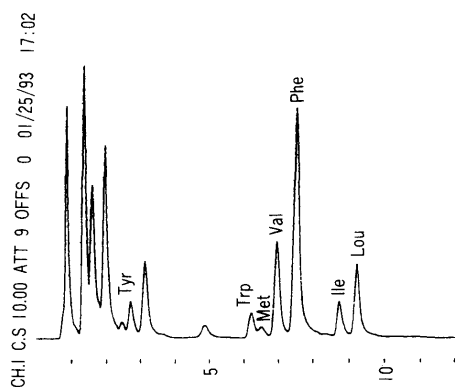


図3 コントロール血清の分離

3. 分析機器と解析システムに関する東京討論会 (9/2~3, 幕張メッセ)

宮川, 他: 顕微蛍光法による油膜残渣検出法の検討
 蛍光物質が油と混じると蛍光波長が変わることを利用して, 固体表面に付着した油膜の検出を試みた。波長変化の大きさ, 経時変化などの特性を調べた結果, ペリレンが適していることがわかった。

高橋, 他: M-1200H形LC/MSによる残留農薬の分析

小島, 他: 5 μ lの生体試料の高精度吸光測定

前嶋, 他: 分光蛍光光度計による微量液体試料の自動測定

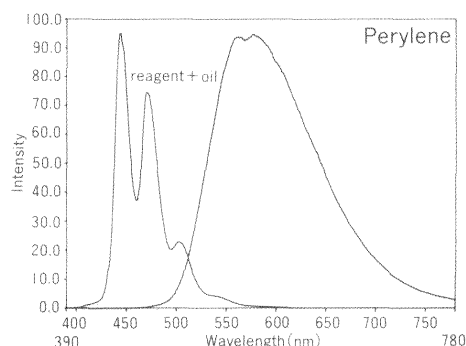


図4 蛍光スペクトル

4. 第9回分析電子顕微鏡討論会 (9/13~14, 工学院大学)

上野, 他: 電子顕微鏡を用いた材料合成とその分析に関する検討

電子顕微鏡内でケイ素とグラファイトカーボンを1,500 $^{\circ}$ Cに加熱してSiCを合成させ, そのプロセスを高分解能観察するとともに組成分析を行った。

橋本, 他: X線検出器の取り出し角と空間分解能の比較

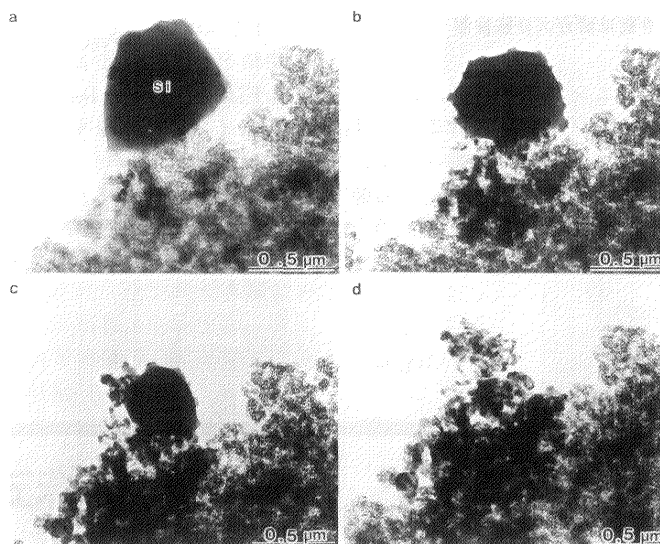


図5 加熱による試料の形状変化

5. 日本分析化学会第42年会 (10/5~7, 広島大学)

中田, 他: 大口径金属キャピラリカラムの特性

ガスクロマトグラム用金属キャピラリカラムの特性の一つに多層膜処理による内面の不活性化があり, 分離能の高さを生かして揮発性成分やバターの組成, 油中のテトラクロルエチレンなどを分析した。

平野, 他: 高温炉原子吸光法におけるヒ素の原子蒸気温度とマトリックスモディファイヤーの関係

保田, 他: 高温炉原子吸光分析におけるスズ・パラジウム合金の原子化過程の電子顕微鏡観察

高橋, 他: LC/APCI-MSによる残留農薬分析

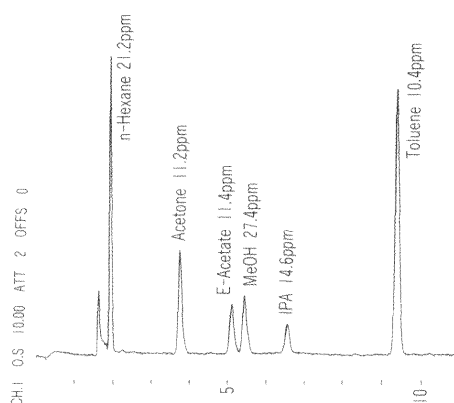
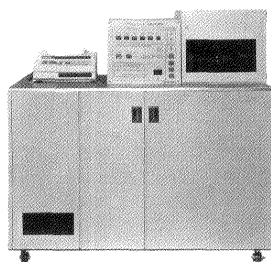


図6 ヘッドスペース法による揮発性成分の分析

新製品紹介

メタノール自動車 排ガス分析装置

—アルデヒド類、ケトン類の分析—



メタノール自動車排ガス分析装置

低公害車のエンジンとして、近年メタノールエンジンが注目されています。このメタノールエンジンの排ガス中のアルデヒド類、ケトン類を測定する装置を製品化しました。

排ガスを吸着したカートリッジカラ

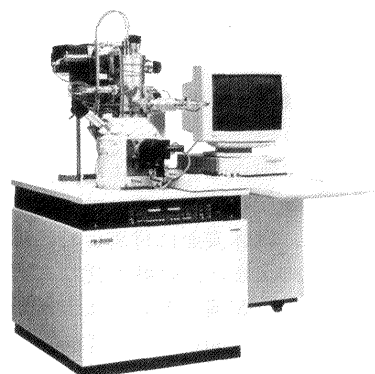
ムをサンプルにセットすることによって、抽出からHPLCでの分離、定量までの分析の自動化、省力化が可能になります。

■ 主な仕様

- (1) 処理能力：6 検体/時間
- (2) 測定再現性：変動係数 5 %以内
- (3) 試料セット数：最大20試料
- (4) 大きさ：幅1,550×奥行き850×高さ1,500 mm

FB-4080/2000形 集束イオンビーム 加工観察装置を発売

FB-4080は、64M-DRAM以降の高集積デバイスの不良解析にも対応できるFIB (Focused Ion Beam) 装置です。デバイスの断面を平坦に形成するためには非常に細いビームが、また、加工位置精度を上げるためには高速加工が不可欠です。この二つの基本性能と8インチウエーハ対応ステージ、自動加



FB-2000形集束イオンビーム装置

工を組み合わせ、高精度、高スループットを実現しました。装置の全床面積は3.3 m²と小さくしました。

応用分野は、断面形成と高分解能SIM (Scanning Ion Microscope) 像による不良解析です。

一方、FB-2000は、TEM/SEM試料の前処理加工を主目的に開発されました。この装置はFB-4080の加工性能を継承していますが、TEM/SEMと共用ステージを用いることによって加工から観察、分析を効率よく処理できます。

日製産業株式会社

北海道支店 電話 札幌(011)221-7241
東北支店 電話 仙台(022)264-2211
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391
北関東営業所 電話 大宮(048)653-2341
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0080
千葉営業所 電話 千葉(043)247-4151

本社 電話 東京(03)3504-7211
横浜支店 電話 横浜(045)451-5151
厚木営業所 電話 厚木(0462)96-6831
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011
北陸営業所 電話 富山(0764)24-3386
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191
中部支店 電話 名古屋(052)583-5841

京都営業所 電話 京都(075)241-1591
関西支店 電話 大阪(06)366-2551
四国営業所 電話 高松(0878)62-3391
中国支店 電話 広島(082)221-4514
九州支店 電話 福岡(092)721-3501
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311

<編集後記>

- 年をまたいでVol.36, No.2を発行する運びとなりました。発行をしばらくは年2回とすることにいたしましたので、本号では、特集は止めて、多くの方々に関心の高い環境関連のテーマを中心に編集いたしました。
- 鈴木先生には、わが国の環境に対する取り組みについて、国際的な動向を対比して述べていただきましたが、それを受けるかたちで日立製作所の対応をまとめてみました。
- また、三室先生には、最近話題になっているβカロテンと環境とのかわり合いについて興味ある論文をいただきました。
- 今後とも、環境問題には積極的に取り組んでまいりますので、よろしくお願いいたします。

■ 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
科学システム販売促進部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03)3504-7811(ダイヤルイン)
FAX (03)3504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
FEB./MAR. 1994 VOL.36 NO.2

発行 平成6年3月1日
発行人 本川 忠
編集人 高田 芳矩
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
科学システム本部技術部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)3214-3122(直通)
印刷所 日立印刷株式会社