

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

HITACHI

SEP 1997
VOL.40 No.1

目次

巻頭言

分析化学教育への一提言

厚谷郁夫……………1

報文

臭化銀微結晶に吸着した分光増感用
シアニン色素J-凝集体の顕微鏡観察

西城浩志 塩尻 詢……………3

セミクロLCによる血中ステロイド α 分析

甲田公良 石川昌子 岩淵 等

望月康平 伊藤正人……………8

解説

分析法バリデーションソフト

中嶋知身 山下博教 米川 滋……………11

L-8800形高速アミノ酸分析計

伊藤正人 藤井芳雄 佐竹尋志

坂出俊彦 筒田恒治 広瀬 学

小野貴通 関貴和夫……………14

学会発表ミニファイル……………18

新製品紹介

UV solutionsのプログラムの紹介……………13

FB-2000Aの紹介……………13

G-3900形ガスクロマトグラフ発売……………20

トピックス

アンサーセンターがさらに充実……………2

H-7500形透過電子顕微鏡機械工業

デザイン賞通産大臣賞を受賞……………7

観察する電顕から計測する電顕へ

の進化(透過電子顕微鏡用高感度

TVシステムUTK-2000)……………10

注:本誌は今回よりレターサイズよりA4サイズに変更いたしました。引き続きご愛読くださいますようお願い申し上げます。

巻頭言

分析化学教育への一提言

A Suggestion for the Education of Analytical Chemistry

厚谷 郁夫*



大学教育の在り方、特に一般教育の在り方が問題となり、平成3年の大学設置基準の大綱化を一つの契機として、大学教育の改革に各大学が自ら本格的に取り組むようになったことについては、周知のことと思います。当然ながらその一端として大学におけるカリキュラムの見直し、シラバスの作成、学生による授業評価等々を通してどの科目についてもその科目の目的、役割、必要住などについて論じられたことと思います。しかし、必要性が低いからという理由でカリキュラムからある科目をはずすことは、現在の大学では担当者がいる限りできないシステムになっていますから、担当者のいる科目は存続し続けてはいますが、その大学にとって必要性が相対的に低ければいずれ淘汰されていくし、新しい必要性の高い科目が設置されることになります。

このような観点から分析化学を点検、評価して見る必要があるのではないのでしょうか。分析化学は理・工・農・薬・医・各学部が存在していましたが、現在は工学部系以外ではその評価が低下傾向にあるのではないのでしょうか。否、工学部系でも低下傾向にあるのではないかと危惧せざるを得ないのが現状ではないかと思います。それ故、分析化学について今一度議論しておく必要があるのではないのでしょうか。

本来分析化学とは沈殿現象、発色現象、抽出現象、pH変化、酸化還元、クロマト現象、発光現象、吸光現象等々に関する理学的研究成果を基礎において、これらの現象を用いて目的成分の定量を行うことを目的として、技術開発の研究を行って来た学問分野であると規定して良いと思います。従って目的成分の定量方法として化学反応を主として用いる応用研究分野は化学分析であり、機器を用いて定量方法を研究する分野は機器分析と位置づけられてきましたが、分析化学は勿論これらの組み合わせから成立しており、いづれにしても究極的には信頼しうるに足る正確さをもった定量を目的にしているわけであり、理学と技術開発・工学との一体となった学問分野の一つとして位置づけるべきであると思います。

さて、分析化学の位置づけを多少長く論じたのは、単に大学における評価の問題を目的とした訳ではありません。ここで問題としたいのは、先に述べたように分析化学の基礎となる種々の化学反応、即ち分析化学の原理の部分が多岐に渡り、しかも無機化学、物理化学などとオーバーラップしているために、講義を受ける

* 北見工業大学長 理学博士

学生の側から見れば、分析学とは何かを理解しにくいし、それぞれの大学或いは各教官によってあまりにも異なった分析化学の講義内容になっているため、現在のような情報化時代には他大学との単位互換、通信衛星による遠隔地教育にも対応しにくいし、大学院入学或いは編入学などの試験科目としても、あまり重要視されない存在感の低い科目として評価されているのが現状ではないでしょうか。機器分析については原理はもとより装置、方法などは物理を基礎としているし、各機器ごとに原理・方法の関連性が非常に少ないために、最近のように大学理工系の受験科目としての理科1科目の時代には、工学部学生といえども分析化学になじまない学生が増えているのが現状であることを認識して、これからの分析化学教育の改善を試みる必要があるのではないのでしょうか。

21世紀へ向けて分析化学を魅力ある学問にするためには、日本分析化学会が中心になって学部レベル（初級、中級、上級）、大学院レベル（前期、後期）の教科書および副教科書、演習問題集を作成し、各種資格試験、大学院入学試験などに学生が対応しやすくし、他の教科目と重複しても、これが分析化学の範囲であるということを明確にする必要があり、外国から日本に留学してくる留学生が日本の分析化学のレベル、内容をしっかり理解できるようにすることが、分析化学の発展に欠かすことのできない条件整備であると思います。

この考え方は分析化学における標準試料に匹敵するものであり、標準試料は分析結果の正確さを保証する役割を果たすのに対して、統一的な教科書の作成は学生の到達度を保証する役割を果たすことになると思います。平

成2年頃は200万人程度であった日本の18才人口は、平成12～16年へかけて120万人程度になることが予測されており、あらゆる意味で大学改革が叫ばれている今日、分析化学の将来発展のためには、学生に魅力ある科目としての分析化学でなければならないし、理工学部以外の学部からの評価を高めるためにも、研究の独創性、高度化と同様に学会レベルの規模での教育の充実に努力することを提言したいと思います。

著 者 略 歴

厚谷郁夫（昭和14年1月25日生）出身地 函館市

昭和36年 3月	弘前大学文理学部化学科 卒業
昭和36年 8月～昭和46年 1月	東北大学助手金属材料研究所
昭和43年 7月	理学博士（東北大学）
昭和43年 8月～昭和45年 8月	フンボルト留学生、ゲッチェンゲン大学無機化学研究所
昭和46年 2月～昭和46年 3月	東北大学助教授金属材料研究所
昭和46年 4月～昭和51年10月	北見工業大学助教授
昭和49年 7月～昭和51年 7月	客員研究員、ハーバート大学医学部生物物理研究室
昭和51年11月～平成 8年 3月	北見工業大学教授
昭和63年10月～平成 5年 3月	北見工業大学学生部長
平成 7年 7月～平成 8年 3月	北見工業大学附属図書館長
平成 8年 4月～平成12年 3月	北見工業大学長

専門分野 分析化学

Topics

アンサーセンターが さらに充実

アンサーセンターではこれまでHPLC（高速液体クロマトグラフ）についてのご相談、ご質問、ご要望にお応えしてきましたが、今回からさらに分光光度計、原子吸光光度計、発光分析装置、プラズマ質量分析装置、蛍光光度計、アミノ酸分析計の各製品につきましても同様のサポート体制の充実を図りましたのでお気軽にご利用ください。

お問い合わせは下記まで

インターネットホームページ：

URL: <http://www.hitachi.co.jp>

/Div/keisokuki

| HITACHI HOME | SEARCH |

HITACHI

ようこそ Answer Center へ

高速液体クロマトグラフ

分光光度計

原子吸光光度計

発光分析装置

プラズマ質量分析装置

蛍光光度計

アミノ酸分析計

について、お客様からの御相談に答えるページです。
すでに装置をお使いの方も、これから購入を検討される方も、遠慮なくお問い合わせください。

メインメニュー | インデックス

All Rights Reserved, Copyright (C) 1994, 1997, Hitachi, Ltd.

報 文

臭化銀微結晶に吸着した分光増感用シアニン色素
J-凝集体の顕微鏡観察Structure of Cyanine Dye J-Aggregates for Photographic Spectral
Sensitization Adsorbed on AgBr Microcrystals

西城 浩志* 塩尻 詢**

(平成9年6月30日受理)

1. はじめに

ハロゲン化銀が写真材料として発見されて150年が経過したが、非銀塩写真や電子写真、さらには半導体撮像素子を用いた画像システムが普及した今日においても、感度と解像度、階調性を兼ね備えた画像材料の王者の地位を銀塩写真材料は保持している。しかし、ハロゲン化銀は可視光に十分な感度を持っているわけではない。塩化銀は可視光ではほとんど還元されず、臭化銀でも500nmよりも長波長の光は感じない。実用写真材料としては、可視光全域に均等な感度を持つことが最も大切であるため、『分光増感』と呼ばれる技術を用いる。これは、ハロゲン化銀粒子に吸着させた色素微結晶に可視光を吸収させ、放出される光電子により潜像形成を行うもので、今日の写真技術におけるKey Technologyである。

銀塩写真材料は、ゼラチン中で成長したハロゲン化銀結晶粒子と、その表面に配向成長している硫黄や金などの微小な増感結晶核、および粒子に吸着した分光増感色素からなる。この系に対して、工業的には性能改善という立場から研究が続けられてきたが、純物性論的にも興味深い対象として関心を集めてきた。

分光増感色素は、分子性の微結晶である凝集体(会合体とも呼ぶ)を形成し、ハロゲン化銀粒子の表面に吸着する。いく種類が存在する凝集体の内、きわめて鋭い光吸収を示すJ-凝集体(発見者、Jerryにちなむ¹⁾)が写真的には有用であるとされる。可視・紫外分光法や電子分光法による解析から、色素分子はある官能基でedge-on型の単分子層吸着をしていることや、凝集体1個の大きさは数nm~数十nm程度であることが知られているが、吸着構造や結晶学的な知見はほとんど得られていない。本稿では、われわれが種々の顕微鏡法により明らかにした、J-凝集体のサイズや吸着分布・配向についての解析を紹介する。

2. 試料

通常の写真感光材料と同じ方法で試料を作成した。ゼラチンゾル中で成長させた粒子径0.7 μ mの臭化銀立方体粒子に色素を水溶液で添加し、残余濃度から単分子層換算の色素吸着量を求めた。

ゼラチンは顕微鏡観察において障害になるので、通常は酵素分解・遠心分離し、風乾後粉体試料とする。しかし、この方法によると臭化銀粒子が凝集しやすい。それに対し、大量

の温水で希釈し、強く攪拌してゼラチンを溶解させ、上澄み液を除去することを繰り返すHekiらの方法²⁾によれば、二次元配列した臭化銀粒子膜が得られる。これを導電性基板にすくい取り、検鏡試料とした。なお、電顕観察にあたっては、何らの導電性コーティングも施してはいない。

色素は分子の荷電を中和するため、対イオンを系内に等数含む。使用した色素は、正または負の電荷を持つ2種類のチアカルボシアニン(パラトルエンスルホン酸塩のものをThia-tosyl, ナトリウム塩のものをThia-Naと略称)と、オキサカルボシアニン(Oxaと略称)である(図1)。

3. 観察装置

カソードルミネッセンス顕微鏡(分析カラー蛍光電子顕微鏡, ACFEM)³⁾、日立S-5000型HRSEMおよびTopometrix社製TMX-2000型AFMを使用した。

4. 結果と考察

(1) 臭化銀微結晶に吸着した繊維状ゼラチン⁴⁾

ハロゲン化銀写真感光材料はゼラチン中のみで形成され、他の高分子中では有効な写真感度を持たない。ゼラチンはハロゲン化銀粒子に対しては凝集を防ぐ保護コロイドとして



西城 浩志

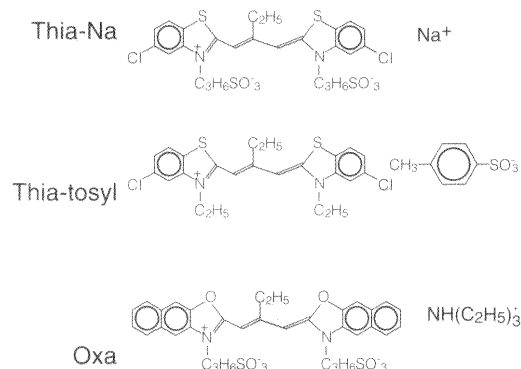


図1 用いた色素とその分子構造

- a): 3,3'-bis-sulfopropyl-5,5'-dichloro-9-ethyl-thiacarbocyanine sodium salt (Thia-Na).
 b): 3,3'-bis-ethyl-5,5'-dichloro-9-ethyl-thiacarbocyanine p-toluene sulfonic acid salt (Thia-tosyl).
 c): 3,3'-bis-sulfopropyl-5,6'5',6'-dibenz-9-ethyl-oxacarbocyanine triethyl ammonium salt (Oxa)

* 京都工芸繊維大学工芸学部電子情報工学科 助教授 理学博士

** 京都工芸繊維大学工芸学部電子情報工学科 教授 理学博士

働き、分光増感色素に対しては競争吸着の関係にある。しかし、天然高分子であるゼラチンの吸着構造観察は、われわれが行った酵素分解試料における残存ゼラチン観察例⁹⁾を除いてほとんどない。

図2は温水希釈法²⁾による二次元粒子膜の例で、粒子表面のゼラチンはほぼ完全に除去されてゼラチン繊維索が粒子間にのみ残る。この繊維索が粒子間の接着力となって二次元配列膜を形成する。粒子間隔が広がると繊維索は細くなり、温水により切断されてその一端が粒子に残る。AFM観察においても同様な結果が得られ、最も細いものの繊維索は約20nmφであった。コラーゲン繊維が3本集まった基本構造は約2nmの太さを持つ⁶⁾ので、この20nmφの繊維索はそれの高次構造にあたるが、詳細な構造はまだ判明していない。

(2) ACFEMによる吸着分布解析

分光増感色素は光を吸収して光電子を放出する。逆に照射電子線による励起でカソードルミネッセンス(CL)を生じる。CL発光点の大きさから凝集体のサイズや吸着分布・配向などがわかり⁷⁾、また核形成と吸着の面選択性解析⁸⁾もできる。さらに、CLの波長をもとにサイズや電子状態解析⁷⁾も可能である。ここでは吸着分布解析に絞ってのべる。

図3は臭化銀粒子に吸着したThia-tosyl色素J-凝集体CL観察例である。黒い点はJ-凝集体からの発光で、その分布が粒子毎の吸着量の多寡を示す。すなわち、すべての臭化銀粒子に色素が均等に吸着しているわけではなく、全く吸着していない粒子から表面が色素で完全に覆われているものまで、吸着量に大きな差がある。この試料を拡大観察した図4において注目すべきは中央の粒子で、この粒子の右1/4には発光点が極めて少ないのに対し、残りからは強い発光がある。つまり、色素は右1/4にはほとんどなく、他の部分には吸

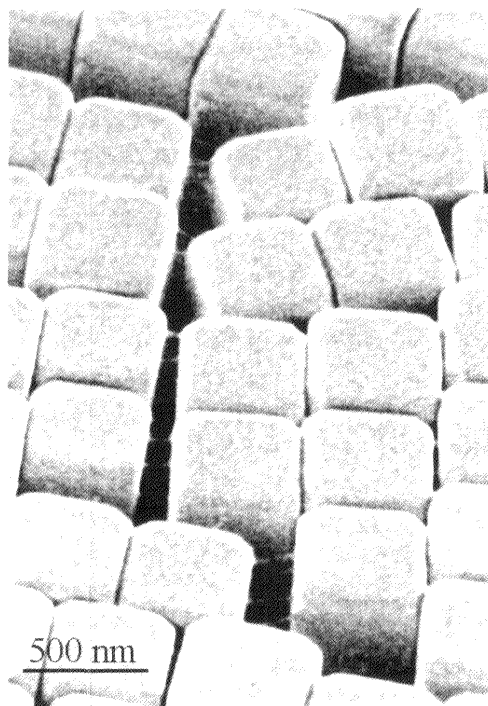


図2 温水洗浄法によりゼラチンを除去した臭化銀乳剤の二次元粒子配列膜。粒子表面にはほとんどゼラチンは残存しないが、粒子間には繊維状のゼラチンが残存する。このゼラチンの接着力により粒子が配列する。

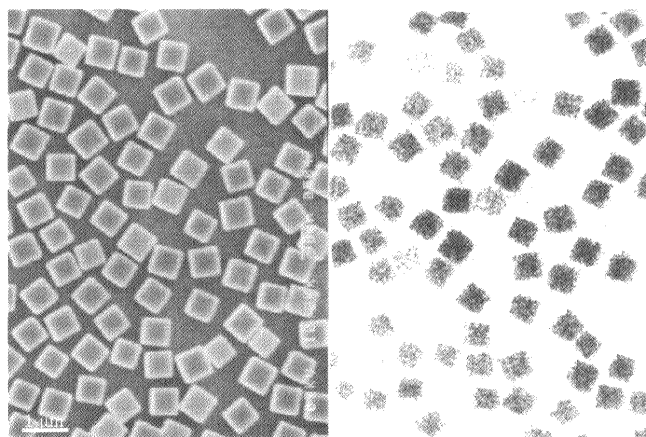


図3 Thia-tosylが吸着した臭化銀立方体粒子の二次電子像(左)と対応するカソードルミネッセンス像(右)。J-凝集体からの発光が黒く写っている。J-凝集体の吸着量が粒子によって大幅に異なることがわかる。

着量が多い。そしてその境は吸着量分布のステップ(矢印)となる。

ハロゲン化銀粒子の核形成と成長、分光増感色素の添加と吸着はゼラチンゾル中で進むことや、分光解析で飽和吸着に似た現象が存在することから、色素吸着量は粒子毎にほぼ均一であり、かつ単分子層であると思われる。ところが、CL像は粒子毎の吸着量にこのような大きな差があることを初めて提示した。さらに、同一粒子表面においても吸着に分布があることも、併せて判明した。なお、この色素吸着量が粒子毎に異なる現象は顕微分光分析によっても再認されているが⁹⁾粒子表面内の吸着量の分布は分解能が不足するために観察できない。

(3) HRSEMによる超低速電子線観察¹⁰⁾

1 keV程度以下の二次電子は、試料表面の情報を主に与える。また、照射損傷を受けやすい臭化銀でも、1.5 keV以下の電子線ではほとんど還元されない¹¹⁾。したがって、高分解能SEMをこのような低加速で駆動すれば、臭化銀粒子に吸着したJ-凝集体を直接観察できる。

図5はThia-Naが吸着した試料の700 eV電子線による観察

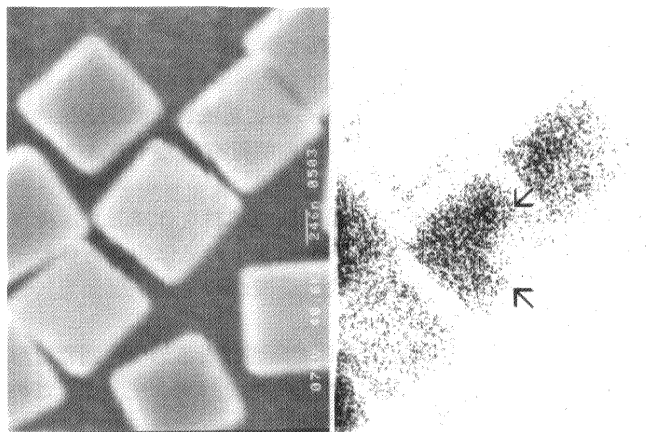


図4 図3と同じ試料の拡大像。この視野の中でも粒子毎の吸着量に大きな相違があるが、注目すべきは中央の粒子で、右1/4にはJ-凝集体の吸着がほとんどない。矢印は色素吸着量の境界(ステップ)を示す。

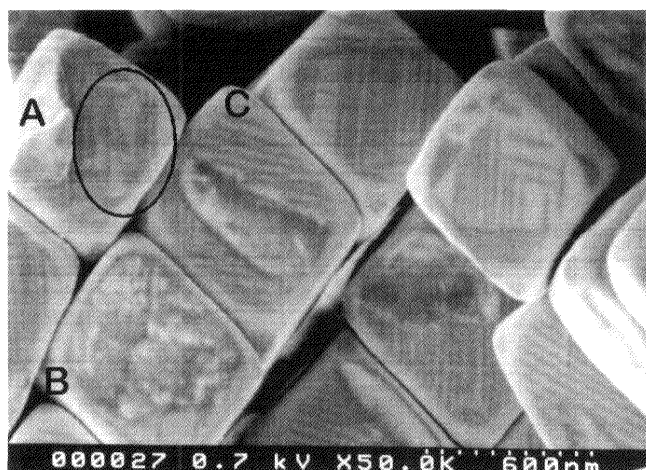


図5 Thia-Naが吸着した臭化銀立方体粒子表面の低速二次電子観察像。吸着量は単分子層換算で40%。J-凝集体が配列したことによる[210]方向の直線が観察される。

例で、臭化銀の(001)面上にはJ-凝集体が配列した[210]方向の直線が無数に存在する。直線の長さは異なるが、交差することはない。粒子Aの楕円内には[210]方向の直線の間に[120]方向の直線群がはさまり、「N」の形をなしている。粒子Bにはコントラストが逆転したJ-凝集体列の白い点像が観察される。

図6は同じ試料の別の部分で、吸着色素のテラス端にあたるステップ(矢印)が、数多く観察される。このステップは、前節でのべた吸着量の差を示す境界にあたる。粒子DおよびFのテラス上には、[210]方向の平行なJ-凝集体列が観察される。粒子Eの上の小さく複雑な形状の凹凸は、J-凝集体の1ないし数個の集まりであることが拡大観察によってわかる。ステップに対して低い側には特別なコントラストはないが、ACFEM観察の結果を勘案すれば、この部分にもいくらかは色素が吸着していると考えられる。

(4) 原子間力顕微鏡による観察^{[12], [13]}

Thia-Naが単分子層換算で10%吸着したときの像が図7で、

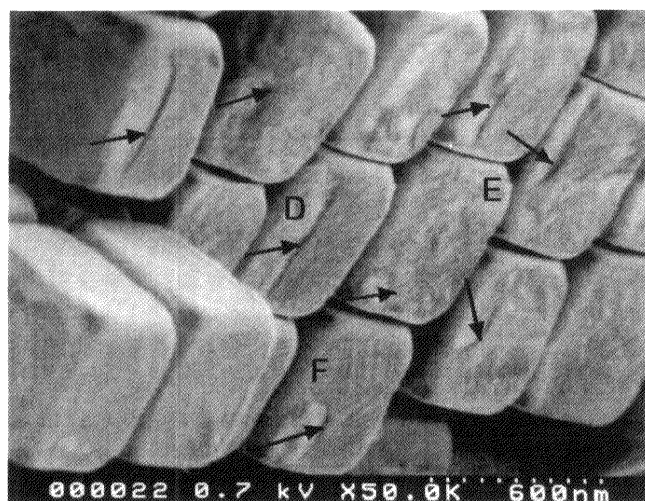


図6 図5と同じ試料で観察されたもので、J-凝集体のテラスの端がステップ(矢印)になっている。粒子D・FにはJ-凝集体列の平行な直線が観察される。

やや曲がりくねったJ-凝集体列が観察される。Thia-tosylを同量吸着させたものは、図8でわかるように、凝集体がほぼ直線状に配列し、明らかに畝(島)状に凝集体が成長している。図中に示した直線に沿って高低差のグラフを描くと、それぞれの下図のようになる。粒子表面のわずかな傾きを考慮し、等間隔の平行線で変曲点を結ぶと、畝の高さはThia-Naでは2.1nm, Thia-tosylでは1.04nmを単位としたものの整数倍になる。したがって“畝”は、この厚さの層を単位とした積層構造になっている。Oxaは0.5nmの厚さの層を単位とした、比較的低く密に詰まった“畝”を作る。この“畝”は、直方体のJ-凝集体がその長辺をほぼ[210]方向に向けて互いに接して形成されていることが、図9から読み取れる。

5. 色素凝集体の形状とサイズ・配向

分光増感色素は臭化銀粒子の表面の影響下で凝集体核を形成し、ハロゲン化銀粒子表面に吸着する^[8]。吸着にあたっては、ハロゲン化銀粒子表面に存在するステップなどに影響されて配列し、溶液からの拡散律速により成長する。J-凝集体は直方体状で、臭化銀の(100)面ではその長辺を[210]に配向させている。幅と長さは成長条件で変化し、20×30～30×50nmである。高さは色素の種類により一定で、0.5～2.1nmであり、これを単位として積層構造を作る。図10にこのJ-凝集体列の模式図を示す。

Thia-tosylのJ-凝集体のX線構造解析の結果^[14]を援用すると、2.1nmは単分子面2枚と対応する対イオン面との組にあたり、1nmは単分子面とその対イオン面とを組とした高さ

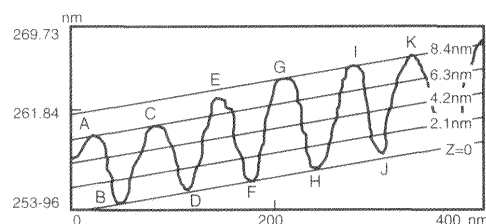
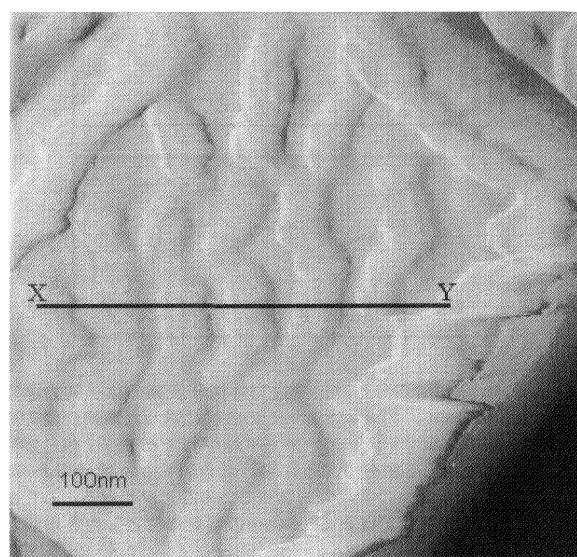


図7 Thia-Naが吸着した臭化銀立方体粒子表面の原子間力顕微鏡像。図中X-Y軸に沿った試料表面の高低分布を図下部に示す。畝状のJ-凝集体列が高さ2.1nmの整数倍になっており、2.1nmを単位膜とした多層成長していることを示している。

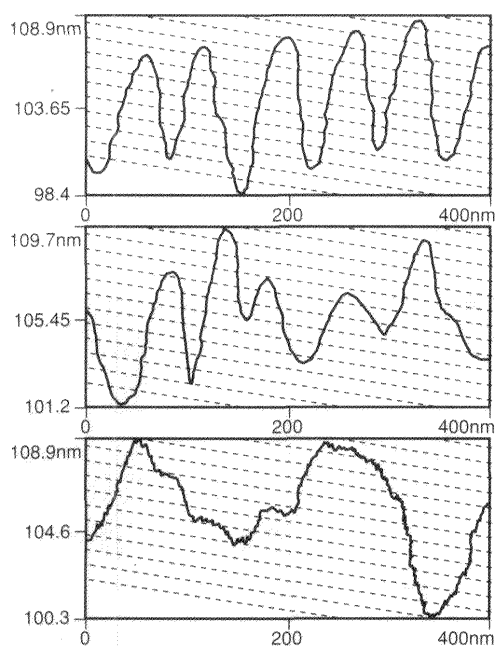
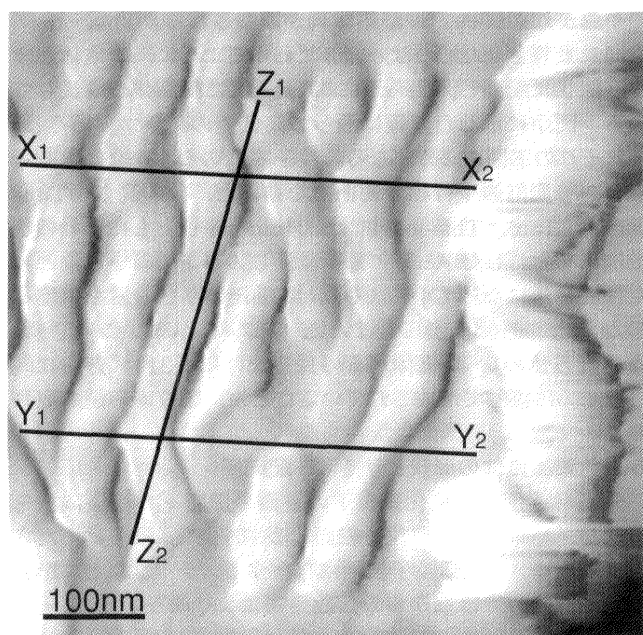


図8 Thia-tosylが吸着した臭化銀立方体粒子表面の原子間力顕微鏡像。図中 X_1-X_2 , Y_1-Y_2 , Z_1-Z_2 の各軸に沿った試料表面の高低分布を図右に示す。 X_1-X_2 , Y_1-Y_2 は平行であり、それらに交わる Z_1-Z_2 軸と高さが合うように平行線を引くと、畝状のJ-凝集体列が高さ1.04nmの整数倍になっていることがわかる。したがって色素は単分子層ではなく1.04nmの層を単位とした多層膜として成長している。

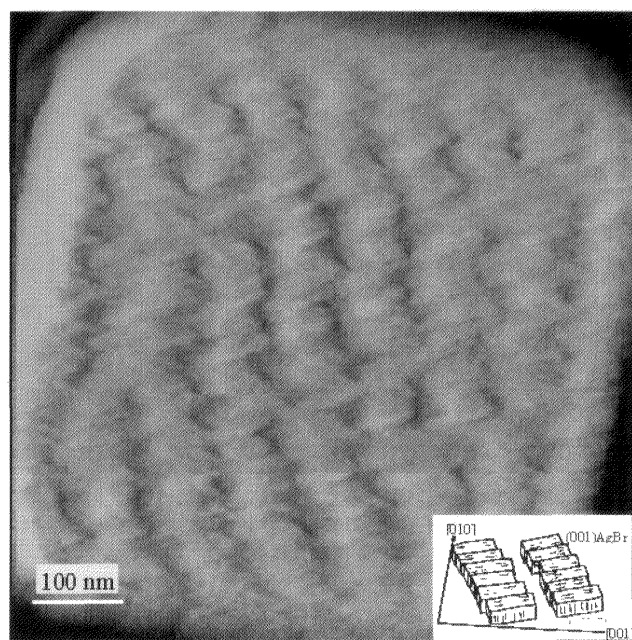


図9 臭化銀立方体粒子表面に吸着したOxacarbocyanineのJ-凝集体の原子間力顕微鏡像。模式図のように、直方体のJ-凝集体微結晶が長辺を接して配列していることがわかる。

に、0.5nmは分子1個の高さにあたる。したがって、対イオンをNaとするチアカルボシアニンにおいては2.1nmすなわち色素分子層2枚と対イオン面が一体となったものを単位とした厚みをもつ。しかし、Tosylを対イオンとするものは約1nmを単位としており、色素分子面1枚と対イオン面1枚とで単位となる。0.5nmを単位厚さとするオキサカルボシアニンのJ-凝集体においては、色素分子と対イオンとが同じ層内に位置するはずである。このような相違は色素分子と対イオンの組み合わせだけではなく臭化銀の表面構造によっても生じると考えられる。

6. 謝辞

分析カラー蛍光電子顕微鏡については京都大学名誉教授故小川和朗先生の協力を得た。またHRSEM観察は日立計測エンジニアリング(株)の山田満彦氏と中川美音氏、AFM観察は日製産業(株)の長谷見通子博士によりなされた。試料は、富士写真フイルム(株)の谷忠昭博士と渡辺智子氏の作成になる。ここに厚く感謝する。

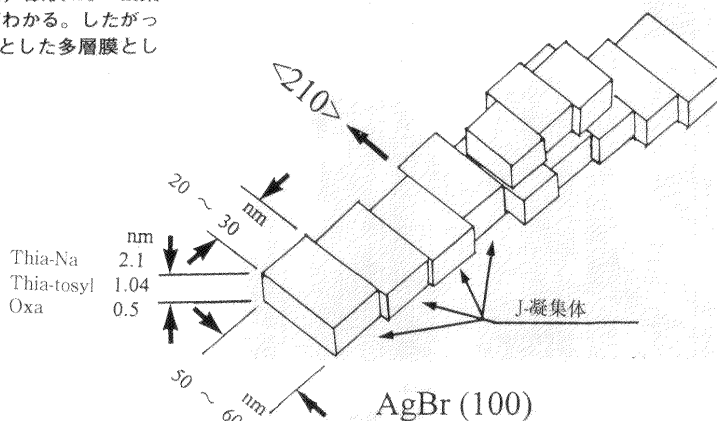


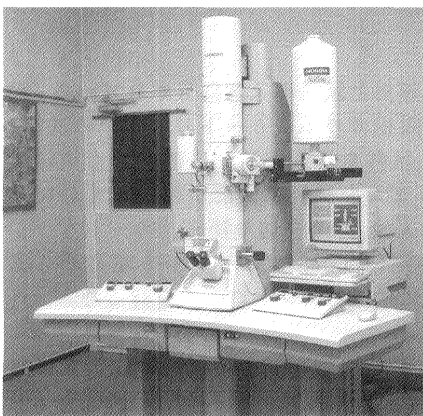
図10 J-凝集体列の模式図。個々のJ-凝集体の厚さは色素分子とその対イオンとの組合せにより決定され、一定である。しかし、幅と長さは凝集体に含まれる分子数により異なる。

参考文献

- 1) E. E. Jerry, Nature, 138 1009 (1939).
- 2) T. Heki and N Inoue, Forma, 4 55 (1989).
- 3) 寧, 西城, 小池, 塩尻, 小川, 電子顕微鏡, 28 106 (1993).
- 4) H. Saijo and M. Shiojiri, J. Imag. Sci. Technol., 41 Sept., Oct., (1997) in press.
- 5) H. Saijo H. Ohtani and M. Shiojiri, J. Imag. Sci. Technol., 37 314 (1993).
- 6) 新田ゼラチン株式会社刊行物から
- 7) H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri, H. Ohtani, G. Ning and K. Ogawa, J. Imag. Sci. Technol., 37 384 (1993).
H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri, G. Ning and K. Ogawa, J. Imag. Sci. Technol., 38 217 (1994).
- 8) H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri, S. Watanabe, T. Tani and K. Ogawa, J. Imag. Sci. Technol., 39 539 (1995).
- 9) 山下, 浅沼, 日本写真学会1996年年次大会講演要旨, p. 15 (1996) (東京).
- 10) H. Saijo, T. Isshiki and M. Shiojiri, J. Imag. Sci. Technol., 38 455 (1994).
- 11) H. Saijo and M. Shiojiri, Phys. Stat. Sol., (a) 148 K85 (1995).
- 12) H. Saijo and M. Shiojiri, J. Imag. Sci. Technol., 40 111 (1996).
- 13) H. Saijo and M. Shiojiri, J. Imag. Sci. Technol., 41 266 (1997).
- 14) 浅沼, 小川, 谷, 田中, 分子構造総合討論会予稿集, 2D25 (1994) (東京).

Topics

H-7500形 透過電子顕微鏡 機械工業デザイン賞 通産大臣賞を受賞



昨年5月より、発売していますH-7500形透過電子顕微鏡（以下H-7500）がこのたび、機械工業デザイン賞のなかの最も栄誉ある通産大臣賞を受賞しました。

本賞は、日刊工業新聞社が通産省の後援を得て工業製品のデザインの振興・発展を目的に創設されたもので、各界の権威者で構成する審査委員会で製品そのものの性能や品質・安全性・人間工学面など総合的に評価して選定されます。過去の受賞製品は外観面や技術面において先端の製品として高く評価されており、優れた独創的なデザインの製品が受賞しています。

本受賞は“誰もが快適で使いやすい

と感じる電子顕微鏡”をデザインコンセプトとして、H-7500を開発したことが認められたものと考えます。この目的を実現化した具体例が以下に示す5項目でありH-7500の大きな特長となっています。

(1) 広い下肢空間

鏡体架台・除振装置をまったく新しい構造・構成とすることで下肢空間を十分に確保し、長時間の像観察でも楽な姿勢で操作できるようにしました。

(2) 移動可能な操作パネル

操作者の体格や好みに応じて自由な位置に移動でき、使用頻度を考慮したつまみ・スイッチの数と配置により、使いやすい操作環境を実現しました。

(3) わかりやすいGUI

操作条件や状態をグラフィック表示しわかりやすく見やすく表現しています。例えば、真空排気状態は系統図がグラフィック表示で、各ブロックの真空状態により色分け表示を行い一目瞭然で判別できるようになっています。

(4) コンパクト化設計

鏡体・架台を小型化設計し、重量・設置面積を約25%低減し、従来電子顕微鏡の繁雑さ・重量感・メカ構造物のイメージを、簡潔さ・軽快感・OA機器なみのイメージへ転換させるように円弧上のテーブルを中心として親しみやすい全体的な形状・色彩のデザインとしています。

(5) 低倍・広視野・高コントラスト

基本性能的には新形の対物レンズを開発したことで、低倍率でも広い視野で高コントラストで像観察できます。（×700で10 μ mの対物絞りをういても160mmの観察視野を確保。）これは光学顕微鏡の像でのマクロ情報と電子顕微



機械工業デザイン賞通産大臣賞を受賞する日立製作所金井社長

(15) (電力情報部) 日 平 二

透過電子顕微鏡
H-7500
日立製作所

第27回機械工業デザイン賞
「電子顕微鏡」部門
最優秀賞を受賞

だれでも使える簡潔さ

低倍率・高画質を実現

機械メカトロラス

鏡像のミクロ情報に対応するためには、必要不可欠な低倍率の条件で従来比、観察視野径が2.3倍に向上しました。以上のようにH-7500はエルゴノミクスの観点から基本性能的な技術に至るまで従来製品にはなかった優れた特長を数多く有しており、医学・生物学に代表されるバイオ分野を始め、高分子などの材料分野まで幅広く、研究・開発のツールとして活用され、科学技術の進歩に貢献していくことが期待されます。

セミマイクロLCによる血中ステロイド α 分析

Analysis of steroid in blood by Semi-micro HPLC

甲田 公良* 石川 昌子* 岩瀬 等*
望月 康平* 伊藤 正人**

(平成9年7月14日受理)

1. はじめに

セミマイクロカラム（内径1～2mm）を用いたセミマイクロLCは、従来のコンベンショナルLCに比べ、微量試料測定についてS/N比改善による感度の増加が期待でき、移動相溶媒の節減が可能で分析コストの低減や地球環境保護にも有効な手段であるため、近年注目されている手法である。しかし注入量が微量のため、再現性や夾雑成分の影響も指摘されている。今回セミマイクロLCと自動固相抽出装置を用い、夾雑成分の除去とカラム内濃縮による高精度注入を可能にするシステムを構築し、基本性能を検討したので報告する。試料は、血清中に存在し副腎と脳下垂体の機能障害などの診断に重要な役割をはたしているステロイド（コルチゾン、コルチゾール、コルチコステロン）**図1**を用い、血清を直接注入する分析法として検討した。

2. 検討項目

本実験では、

- (1) 前処理装置の抽出条件
- (2) 注入量と直線性
- (3) 検出限界
- (4) 再現性と回収率

の4項目について検討した。装置は、カートリッジ方式の自動固相抽出装置OSP-2A(Merck社製)に日立高速液クロマトグラフL-7000シリーズ(LaChrom)を直結したシステムを用い、OSP-2Aで前処理した試料をHPLCへ導入、分離分析する方式とした。前処理用固相カラム(カートリッジ)は内径4mm長さ4mm、分離カラムはWH-C18(3 μ m)内径2.0mm、長さ150mmのセミマイクロカラムを用い配管

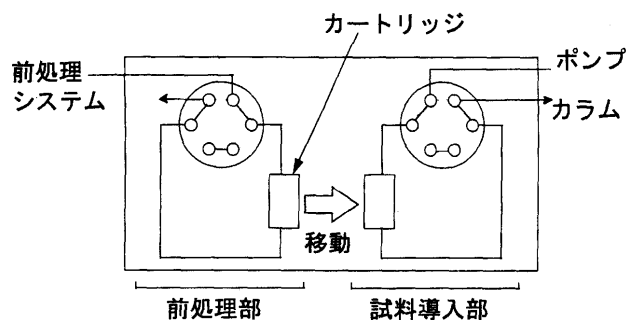


図2 自動固相抽出装置の模式図

には内径0.1mmのステンレスパイプを使用した。検出器は、三次元検出器L-7450形（セミマイクロ用のセル長5mm、容量1 μ l）とUV検出器L-7400（セミマイクロ用のセル長5mm、容量4 μ l）を用いた。

3. 前処理条件

OSP-2Aは、前処理部と試料導入部に分かれている（**図2**）。前処理部では固相カラム（カートリッジ）の洗浄、活性化を行った後、試料を注入保持し、溶離液で夾雑成分を除去後、固相カラムを試料導入部に移動して分析カラムに導入した。導入後 流路を切り換え、カートリッジを洗浄した。一連の処理はポンプのイベント信号から**図3**に示すプログラムに従ってコントロールを行った。

4. 注入量と直線性

前処理用固相カラムを用いた場合の試料の注入量に対する直線性を検討した。一定濃度の試料（各成分20 μ g/ml）を用い、注入量に対するピーク面積（**図4**）、およびピーク高さ（**図5**）の測定結果を示す。結果が**図4**である。

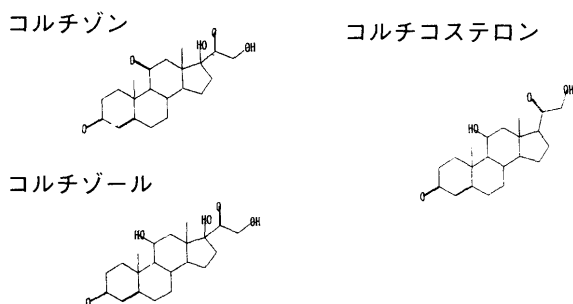


図1 ステロイドの構造式

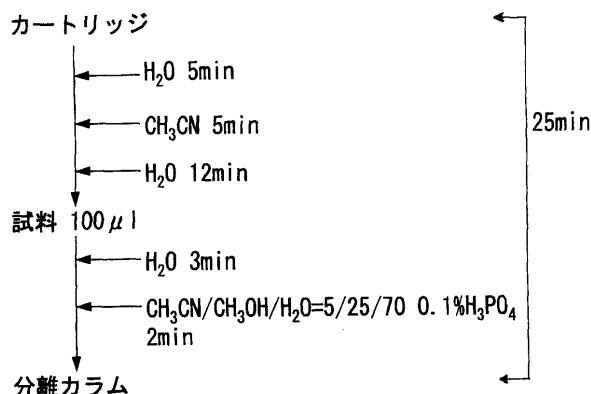


図3 前処理プログラム

* 日立計測エンジニアリング(株) テクノリサーチセンタ

** (株)日立製作所 計測器事業部 科学システム本部

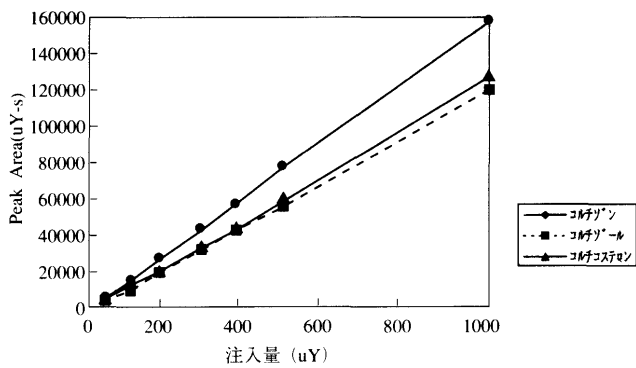


図4 面積値による注入量の直線性

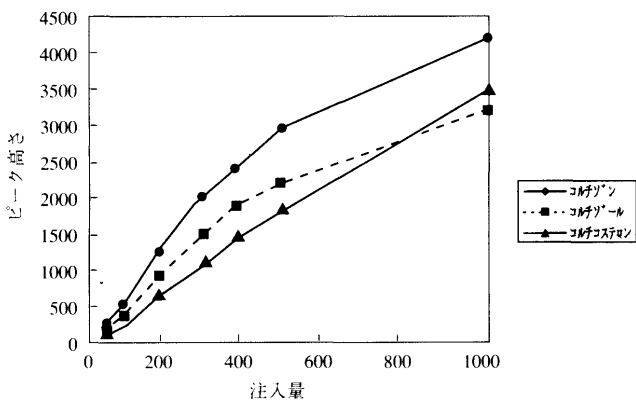


図5 ピーク高さによる注入量の直線性

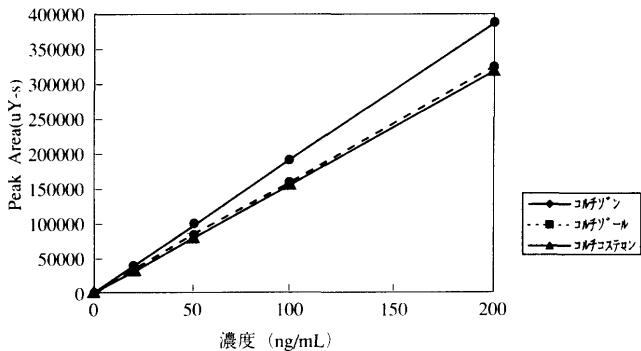


図6 濃度による直線性

ピーク面積では各成分とも注入量1,000 μ lまで直線性が得られたが、ピーク高さにおいては500 μ lから直線性が低下した。また、注入量を250 μ lに固定し、濃度を変化させたときの直線性を図6に示す。すべての成分について相関係数 r が0.999以上となり高い直線性を有した。

5. 検出限界

各成分を2 ng/mLに調製し250 μ l注入して得られたクロマトグラムを図7に示す。検出器はL-7400形を用いた。各成分の検出限界 (S/N=3) は、数百pg/mL (fmo l/m l) オーダーとなり低いレベルまで測定が可能であった。

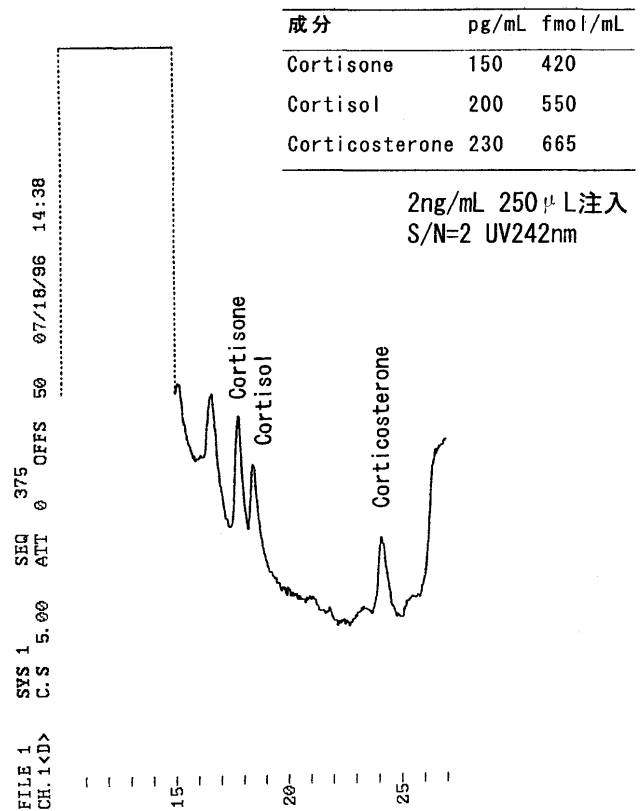


図7 低濃度試料注入時におけるクロマトグラム

6. 再現性と回収率

表1は、上記三成分にノルテストステロンを加え、それぞれの濃度を200ng/mLに調製して100 μ lを7回注入して保持時間と面積値についてCV値を算出したもので、保持時間のCV値は、全体的に1%以下で良好であった。面積値のCV値については保持時間の早い成分で若干低下していた。図8は、管理血清に標準試料を100ng/mLとなるように添加して回収率を検討したクロマトグラムであり平均して約90%の値が得られた。三次元検出器を用いることでスペクトルによる定性も可能であった。

7. まとめ

自動固相抽出装置とセミマイクロLCを組み合わせた本システムを、血清中ステロイド類を用いて検討した結果、本システムは微量で夾雑成分を含む試料について有効であることが確認できた。セミマイクロLCによる感度向上と移動相溶媒の低減を実現し、クリーンアップや低濃度試料の濃縮注入等の自動化も含め、実用的な手法としての機

表1 保持時間、濃度における再現性 (n=7 CV%)

成分	濃度	保持時間
コルチゾン	1.72	0.75
コルチゾール	1.49	0.72
コルチコステロン	0.83	0.65

標準試料200ng/mL 100 μ l 注入

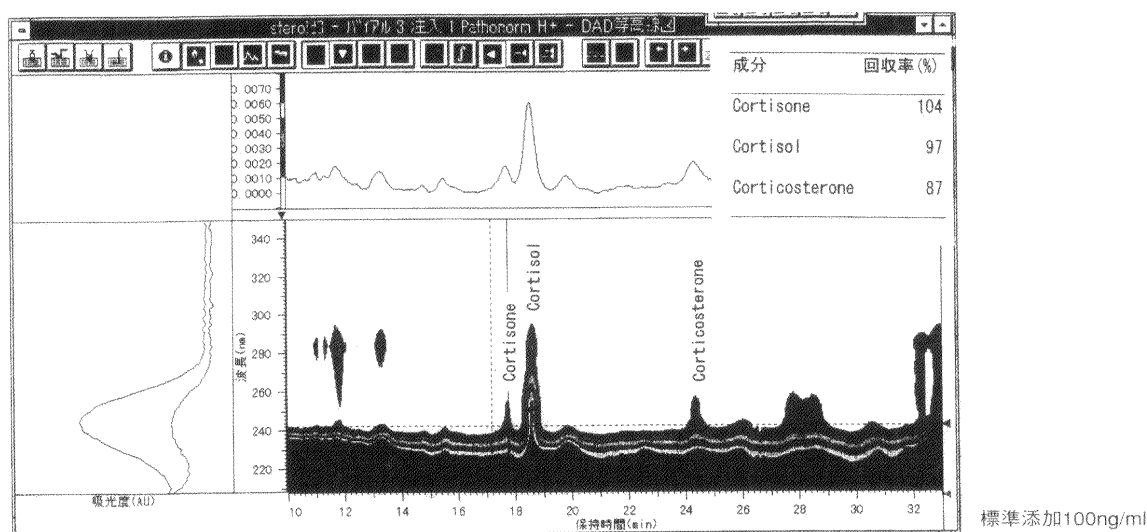


図8 管理血清に標準添加したときのクロマトグラム

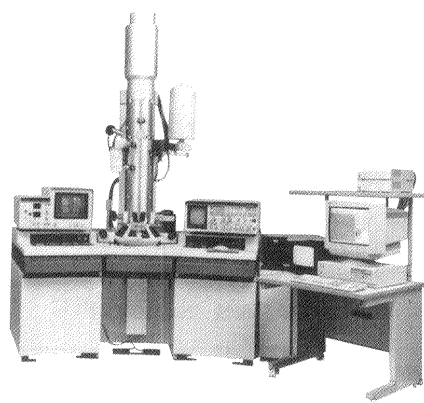
能を持つ事も示された。今後は、医薬・生化学分野、食品分野、環境分野にも適用され、応用範囲が広がることを期待したい。

参考文献

- 1) 伊藤正人、他 日本分析化学会第45年年会 講演要旨集 p85
- 2) Hitoshi Iwabuchi et al., Chromatography, 17,4(1996)
- 3) 高木正徳、他 HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS 38,2(1996)

Topics

観察する電顕から
計測する電顕への進化
(透過電子顕微鏡用
高感度TVシステム
UTK-2000)



1997年5月に尼崎で開催された日本電子顕微鏡学会においても、日立透過電子顕微鏡用高感度TVシステムUTK-2000は来場者の注目を集めました。

UTK-2000は従来のTVシステムでは困難であった超高感度と高解像度の性能を合わせ持ち、電子顕微鏡本体とのリアルタイム通信による優れた操作性を持っています。

通常撮像素子として使われているCCDと比較して100倍以上高感度の撮像管ハーピコンを採用したUTK-2000は、電子顕微鏡の蛍光板では像を確認できないほど少ない電子線量（フィルム面上で1 pA/cm²程度）でもモニター上で動画観察ができ、焦点合わせや非点補正が可能です。そのため電子線に極めて弱い試料も低ダメージで正しい構造を観ることができるようになります。また明るい部屋で電子顕微鏡操作ができますので長時間の暗室作業から開放されます。

動画としてサーチした像がワンタッチで、そのまま1,024×768の高精細デジタルイメージとして記録できます。取り込んだ画像には、電子顕微鏡本体とのリアルタイム通信により倍率、加速電圧、試料位置などの撮影条件が自動表示されます。さらに、取り込んだ画像上で任意位置の測長が、マウスで指示するだけで容易にできます。

画像保存もワンタッチでできます。ファイル検索はファイル名だけでなく画像を小さく表示されるので、記録された画像の整理保存も容易です。また、画像はBMPやTIFFで保存可能ですので、一般的な画像処理ソフトによる解析や、DTPソフトによる報告書作成に転用できます。

UTK-2000は既設の日立電子顕微鏡にも装着することができます。

UTK-2000は観察するだけの電子顕微鏡から計測する電子顕微鏡への大きな進化をお届けします。

解 説

分析法バリデーションソフト

Method Validation Software

中嶋 知身* 山下 博教* 米川 滋*

(平成9年6月20日受理)

1. はじめに

平成3年以降、日米欧三極の間で新医薬品の承認に際して必要となる「分析方法の評価方式」について調和を図るための国際会議(ICH¹⁾)が開催されている。ICHにおける分析法のバリデーションの実施方法(Q2B)は、ステップ4(合意)を経て、ステップ5(導入)の段階にきている。

日本において、これを実施するために、日本薬局方第13改正に「分析法バリデーション」が新たに収載された(平成8年)。

分析法のバリデーションでは分析法の誤差が原因で生じる試験判定の誤りの確率が許容できる程度であることを科学的に立証することが求められ、そのために、評価すべきいくつかの分析能パラメータ(特異性・直線性・真度・精度など)が提唱されている。

分析法バリデーションソフトは、これらの分析能パラメータを算出し、分析法の研究・開発などの作業を支援することを目的として開発した。以下に、製品の概要と特長について紹介する。

2. 製品概要

分析法バリデーションソフトはISO9001品質保証システムに基づいて作成されたパッケージソフトであり、Windows 95または、Windows NTのPCにインストールして使用する。

本ソフトウェアの構成を図1に示す。

HPLCで測定した定量結果(面積・高さなど)は、一旦データベースに格納する。そのデータベースから、評価に用いるデータを選択して統計処理を行い、分析能パラメータを算出する。評価結果はデータベースに格納し、必要に応じてレポートに出力する。

3. 製品の特長

(1) 評価結果をビジュアルに表現

分析能パラメータの算出には、統計処理が中心となる。

従来の統計処理のソフトウェアでは、結果の数値のみが、表示されるケースが多く見受けられるが、本ソフトウェアでは、直線性や精度などの評価結果をビジュアルに表現した。そのため、データ、グラフ、結果、パラメータを1つの画面上に配置し(図2)、パラメータを変更すると即座に再計算し、結果を再表示する。

操作も簡単で、例えば、検量線の直線性を評価する場合、検量線に用いるデータのサンプル名称をデータ一覧から選択するだけで、即座に検量線グラフと傾き・切片・相関係数などの結果を表示する。さらに面積・高さの切り換えなどパラメータを変更した際も、即座に結果を再表示する。また、評価に用いたデータのクロマトグラムの確認(図3)や、計算過程のデータの確認(図4)の画面を表示することもできる。

(2) D-7000形HPLCマネージャとの連携

本ソフトウェアは、D-7000形HPLCマネージャにアドオン

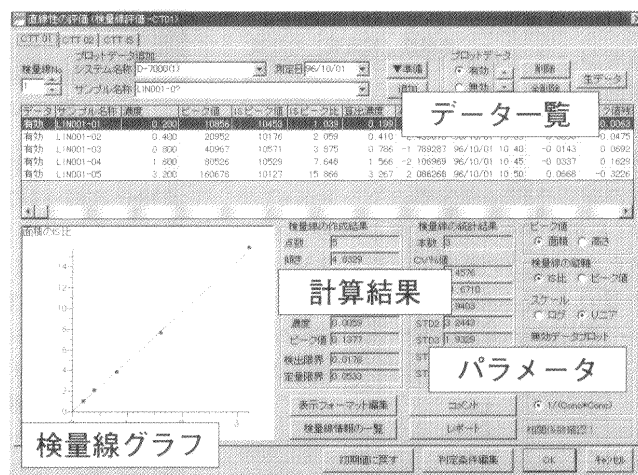


図2 検量線の評価画面

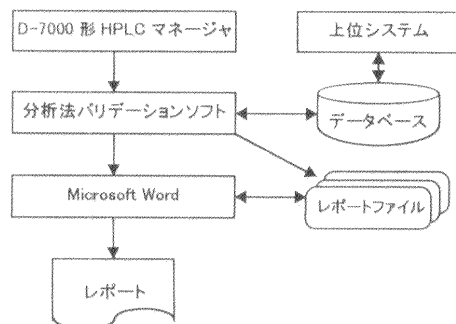


図1 ソフトウェアの構成

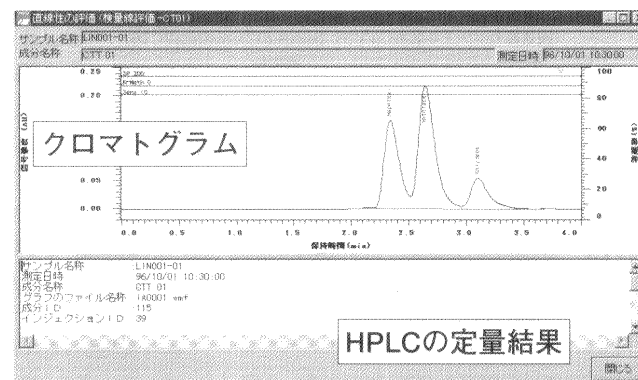


図3 クロマトグラム表示

* 日立計測エンジニアリング(株)

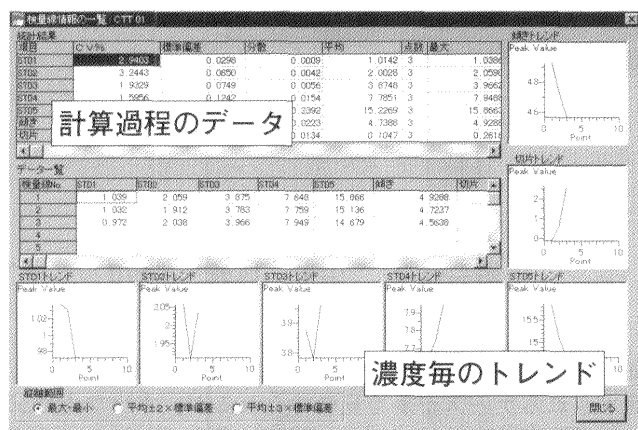


図4 計算過程のデータ表示

して定量結果(面積・高さなど)、クロマトグラムおよびシステム適合性結果(分離度、シンメトリー係数、S/N比など)を自動的に取り込むことができる。これらのデータの取り込みは、DDE²⁾機能を使って実現している。

本ソフトウェアは、面積・高さなどHPLCの定量結果をもとに統計計算するため、特異性の評価やS/N比による検出限界・定量限界の評価には、D-7000形HPLCマネージャが必要不可欠となる。また、バリデーションに用いるデータは、バリデートされた装置により測定されていることが要求されるため、GLP/GMPに対応した機能を備えたD-

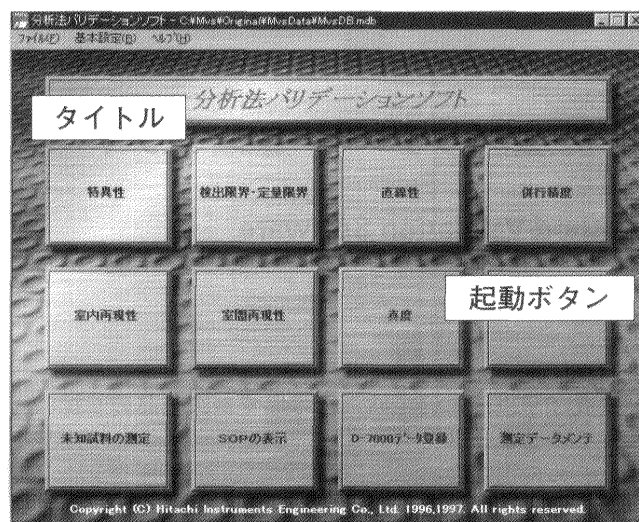


図6 メニュー画面

7000形HPLCマネージャと連携することでトータル的に分析法のバリデーションを行うことができる。

(3) 自由なレイアウトのレポート出力

本ソフトウェアでは、汎用的なワープロソフトのMicrosoft Word[®]と連携して自由なレイアウトのレポートを作成することができる。Microsoft Word[®]を使ってレポートを作成し、測定結果や計算結果など、データを挿入したい部分にキーワードを記述すると、自動変換機能により、キーワードがデータに変換される。レポートには、データ以外に、表やグラフなども挿入することもできる。この機能により、SOP、ワークシート、最終報告書など、さまざまなレイアウトのレポートを作成することができる。図5にレポートの出力例を示す。

(4) 汎用的なデータベース

測定結果や評価結果を格納するデータベースには汎用的

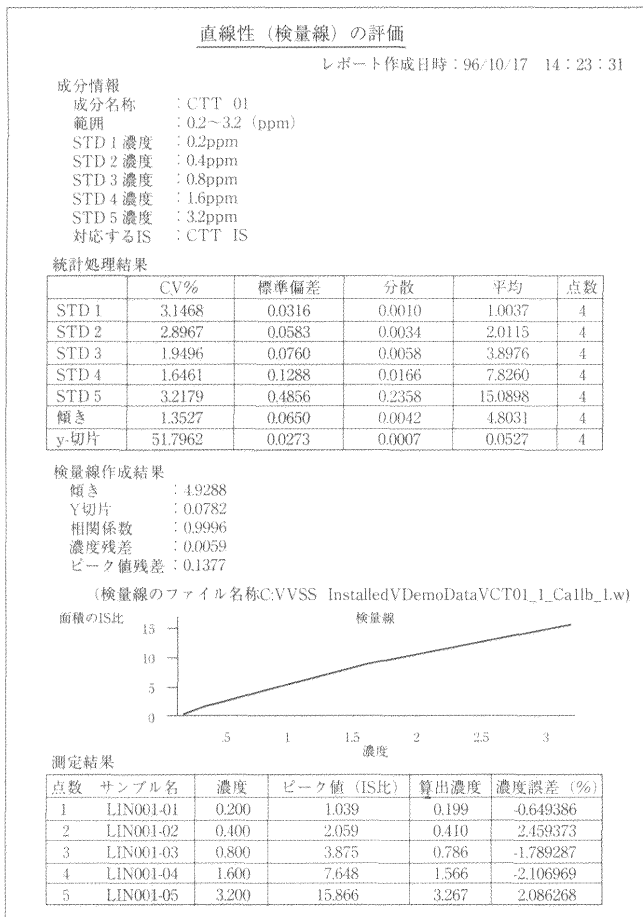


図5 レポート出力例

表1 主な機能

処理	機能
検量線評	・データー一覧表示 ・検量線の作成(最小2乗法) ・直線性の評価(相関係数・残差平方和) ・真度の評価(理想濃度と算出濃度の誤差) ・検出限界・定量限界の算出 ・レポート出力(データの自動挿入)
サンプル評	・データー一覧表示 ・各データのトレンドグラフ作成 ・精度の評価(標準偏差・変動CV%) ・真度の評価(理想濃度と算出濃度の誤差%) ・回収率の評価(標準物質と被験試料の比%) ・未知試料の濃度の算出 ・レポート出力(データの自動挿入)
データ登録 D-7000	・DDEによるデータの取り込み ・定量結果(成分名・面積・高さ・RTなど) ・システム適合性(分離度・分離係数・S/N比など)

- 1) International Conference of Harmonization
- 2) Dynamic Data Exchange: アプリケーションソフト間のデータの通信機能の登録商標です。
- 3) Microsoft Word[®], Microsoft Access[®] は米国Microsoft Corp.の登録商標です。

なMicrosoft Access®の形式を採用した。これは、将来、システムを構築したり、他のアプリケーションとのデータのやり取りをする必要が生じた場合、容易に可能とするための拡張性を考慮したものである。

(5) カスタマイズ可能なメニュー画面

分析法のバリデーションは、試験法などによって評価する項目が異なることから、メニュー画面の構成をカスタマイズできるようにした。タイトルや起動ボタンの名称などメニュー画面をカスタマイズすることで、評価項

目を目的に合った構成にすることができる。(図6)

4. 主な機能

分析法バリデーションソフトの主な機能について表1に示す。

5. まとめ

以上に、分析法バリデーションソフトについて紹介したが、このソフトウェアは、製剤・代謝などの分野において分析法の研究・開発などの作業の自動化に貢献することが期待される。

新製品紹介

UV Solutions プログラムの紹介

UV Solutions



UV Solutions プログラムは、紫外可視分光光度計を制御するものです。分光光度計は、医薬品、生物、材料の研究開発から品質管理など幅広く使用されています。そのため、データ処理や報告書作成等お客様よりいろいろな要求があります。そこでこれらに対応するために、UV Solutionsプログラムは、お客様サイドで自由にデータ処理や報告書作成をしていただくことを目的にしたものです。その中の1つの機能として表計算ソフトでデータ処理できるようにMS-Excel®のワークシートへワンタッチで転送するDDE機能があります。また、UV Solutionsプログラムの大きな特長として以下のような点が挙げられます。

1. Windows95対応

Windows95と同様な操作法です。また、ツールボタンを採用し、操作が簡単になりました。

2. マルチタスク操作

測定しながらデータ処理が可能です。また、パーソナルコンピュータに複数台(最大で4台まで)の光度計を制御することも可能です。

3. 報告書作成が自由自在

従来製品では不可能だったフォント、線種、線の色などの選択が可能です。また、データ処理についてはスムーズ

な方法、定量法をさらに充実しました。

*MS-Excelは、米国マイクロソフト社の商標です。

FB-2000Aの紹介

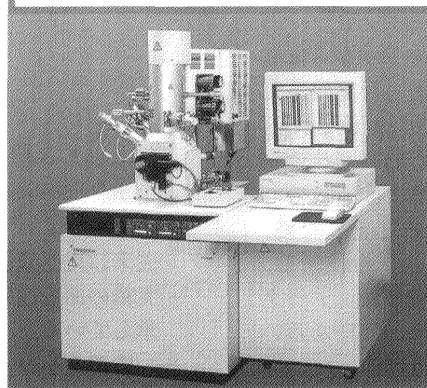


図1 FB-2000A 外観

近年半導体分野や新材料の研究、開発および製造部門にTEMや超高分解能SEMが必需品として広く使用される様になってきています。さらに研究開発のスピードアップが望まれていることから、TEM/SEMの稼働率を上げることも重要な課題となっています。しかしながら観察対象となる領域はサブμmオーダーであり、ここで試料をいかに正確に素早く作製するかという新たな課題を解決する必要がありました。FB-2000AはTEM/SEMの試料作製のために開発されたFIB(Focused Ion Beam)加工観察装置です。

FIB加工観察装置とはイオン源から発生したイオンをビーム状に細く集束しこれを目的材料の表面に走査しながら、イオンビームのスパッタリング現象を利用して任意形状の微細加工を行う装置です。また、同時に加工された試料の表面をイオンビームで走査し、その表面から発生する二次電子を信号として走査電子顕微鏡の様に観察する(この像のことをScanning Ion Microscope

SIM像と呼ぶ)こともできる装置です。装置の外観を図1に示します。装置はイオン光学系、試料室、真空排気系およびワークステーションを用いた制御系で構成されます。FB-2000Aは新型イオン光学系の採用により最大電流密度15A/cm²を達成、高速加工は勿論、像分解能10nmの高分解能観察も可能であり、これまで多くの時間と労力を費やしていた試料作製が一挙に解決します。さらに、FB-2000Aの大きな特長は試料ステージが日立のTEM/SEMのステージと共通化が図られています。例えばTEMの試料作製の場合FIB/TEM共通ホルダに一旦試料を装着すれば面倒な試料の付け替えは一切必要ないので、迅速な加工観察ができるとともに正確な追加工も可能となりました。本装置を用いれば他の手法では剥離が発生してしまうMOディスクの多層膜(図2)やサブμmオーダーの特定箇所の不良解析が必要とされる電子デバイス(図3)のTEM試料作製が短時間でできるようになりました。今後はさらにこれまでTEM試料作製が困難であった分野への応用展開が期待されます。

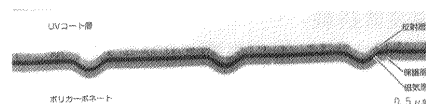


図2 FIB加工した光磁気ディスクの断面TEM観察例

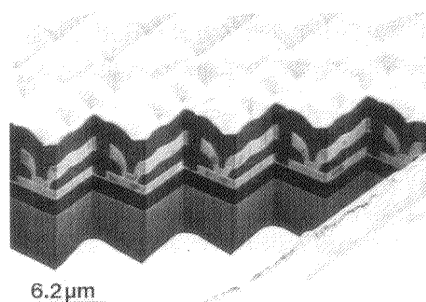


図3 FB-2000Aにより作製した半導体デバイス試料のTEM像

L-8800形高速アミノ酸分析計

HITACHI Model L-8800 High Speed Amino Acid Analyzer

伊藤正人* 藤井芳雄* 佐竹尋志* 坂出俊彦*
筒田恒治* 広瀬 学* 小野貴通* 関貴和夫*

(平成9年7月4日受理)

1. はじめに

アミノ酸は、私達の体を作っているたん白質の構成分子として20種類存在する。また、血液・尿などの生体液中にも40成分以上が含まれている重要な成分です。このためアミノ酸の分析は生化学や医学の研究分野から医薬品や食品の成分分析、品質管理などに広く用いられている。

日立アミノ酸分析計は35年の長い歴史を持ち、常に市場をリードする製品を供給し、ユーザーより常に高い評価を戴いてきた。このアミノ酸分析計のニーズは多岐にわたっており、たん白質工学を中心とするバイオテクノロジーの分野では高感度化が、処理速度重視の臨床検査室からは高速化が、そして正確な定量値を追求する医薬・食品の品質管理部門では高精度化・高分離化が要求されている^{1), 2)}。また最近では分析データの信頼性を確保するためのバリデーション機能やデータ管理のためのネットワーク機能へのニーズが高まっている。今回これらのニーズに応えるため、ポンプ、反応装置、検出器などのハードウェアを一新し、高性能を実現する新形アミノ酸分析計を開発した。データ処理装置にはWindows NTTMを採用し、GLP, GMPあるいはネットワーク化に対応する分析システムとした。

2. 製品の概要

アミノ酸分析計は高速液体クロマトグラフを応用したアミノ酸専用分析装置で、一般の液体クロマトグラフに比べて高い分析処理能力、高性能、高い操作性を特長としている。このたび発売したL-8800形高速アミノ酸分析計は従来のアミノ酸分析計と比べ次のような特長を備えた製品である。

- ①反応カラム[※]を採用し、ニンヒドリン法で3pmolという高感度化
- ②PC (パーソナルコンピュータ) を用いた高機能データ処理装置搭載
- ③PCのOSとして先進の32ビットOS (Windows NT) を採用し、高い信頼性とセキュリティ機能備えています。また、分析データの信頼性を裏付けるコンフィデンスレポート機能や、保守を容易にするメンテナンスレポート機能を有し、GLPに対応する目的に適する。
- ④フロントアクセス方式を採用し、通常行う試薬の交換やポンプ、カラムの保守が前面から可能。

注) 反応カラムは、反応部分でピーク拡散を抑えるため、従来まで用いられていたテフロン[®]チューブを巻く反応コイル方式の代わりに、円筒の中にイナートビーズを詰めたもの。

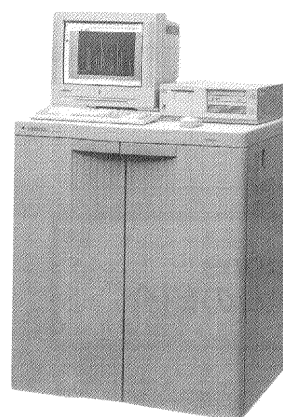


図1 L-8800形高速アミノ酸分析計

- ⑤従来に比べ設置スペースが2/3の省スペース設計。(図1)
- ⑥実績のある従来機種L-8500/8500A形の分析法の基本を継承している。

3. 応用データ

L-8800形ではユーザーの目的、試料の種類に応じ、各種分析法が選択できる。

(1) たん白質加水分解物分析法 (標準30分法)

たん白質加水分解物18成分を注入し得られる30分のクロマトグラムを図2aに示す。保持時間の再現性はアルギニン (Arg) でCV0.3%以下、繰返し再現精度はグリシン (Gly) とヒスチジン (His) のピーク面積を用いてCV1.0%以下、検出限界はアスパラギン酸 (Asp) で3 pmol (S/N = 2) である (図2b)。

(2) 高速法

分析処理速度をさらに高めたい場合、長さを標準法の60mmから40mmに縮めた高速法カラムに交換することができる。これにより得られる20分のクロマトグラム (図3a) は、反応カラム採用により分離度の低下を極力抑えることができ、はじめて可能となった。

(3) 高分離法

高速化と高分離化は一般に相反するものであるが、新反応装置によりピーク拡散を抑えることはいずれの性能向上にも寄与することができる。高分離法では長さ80mmのカラムに置き換えることで、スレオニン (Thr) とセリン (Ser) の分離がほぼ100%近い80分クロマトグラム (図3b) が得られた。高分離法は、単純な繰返し再現精度ばかりではなく、ベースラインのひき方などピーク面積の計算方法に影響されにくいいため、機差や日差変動の少ない高精度な分析法として利用されている。

* (株)日立製作所 計測器事業部

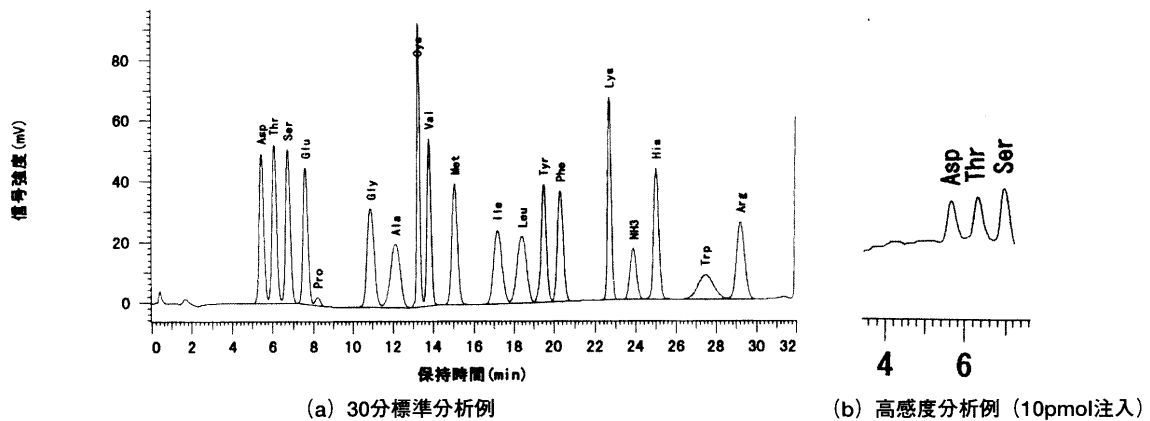
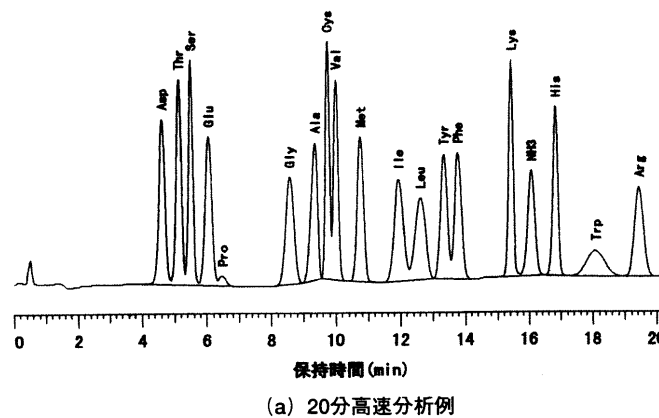


図2 たん白質加水分解物分析法



L-8800 ASM: たん白分析 シーズ: 0018 レポート名: 806r SInews システム: Sys 1

L-8800 AAA システム マネージャ レポート

分析日時: 97/06/28 05:55 午後 作成日時: 97/07/01 03:37 午後
 システム(バージョン): Sys 1 シーズ: 0018
 プログラム(ファイル): たん白分析 n°: 178
 サンプル名: STD 2nmol n°: 178 (STD1)
 注入回数: 1 of 1 注入量: 20.0 ul

加圧タイプ: AAA ファン: 1

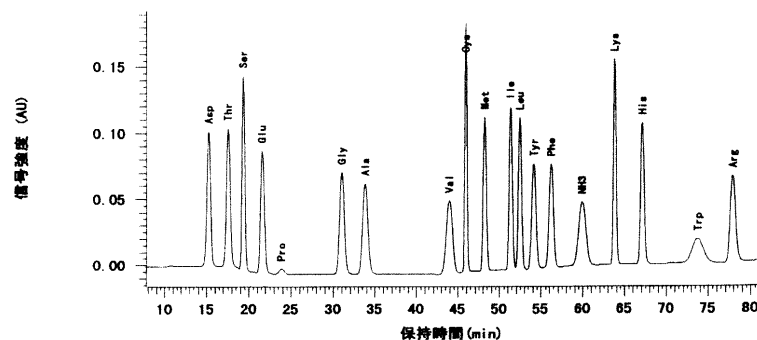


図3 たん白質加水分解物分析法

(4) 生体液分析法

血液や尿など生体液中のアミノ酸類縁物質の40成分を分析する場合、生体液分析専用のカラムおよび溶離液を用いることになる。110分のクロマトグラム(図4a)を基準とし、カラムを変更することで70分の高速生体液分析法のデータも測定可能である(図4b)。

(5) 特殊アミノ酸分析法

細胞膜のたん白質を加水分解する際、グルコサミン(GlcNH₂)やガラクトサミン(GalNH₂)などアミノ糖も定量

分析する必要がある。この場合、特殊アミノ酸分析用カラムに交換することで80分のクロマトグラムが得られる(図5)。

(6) OPA法(蛍光検出法)

ニンヒドリン法よりさらに高感度を要望する場合には、OPA(オルトフタルアルデヒド)を反応試薬とする蛍光検出法が選択できる(図6)。この場合、検出限界を500fmolまで引き下げることができる。ただしニンヒドリン試薬が開封後1ヶ月以上使用可能なのに対し、OPA試薬は約2日間で劣化する点に注意を要する。

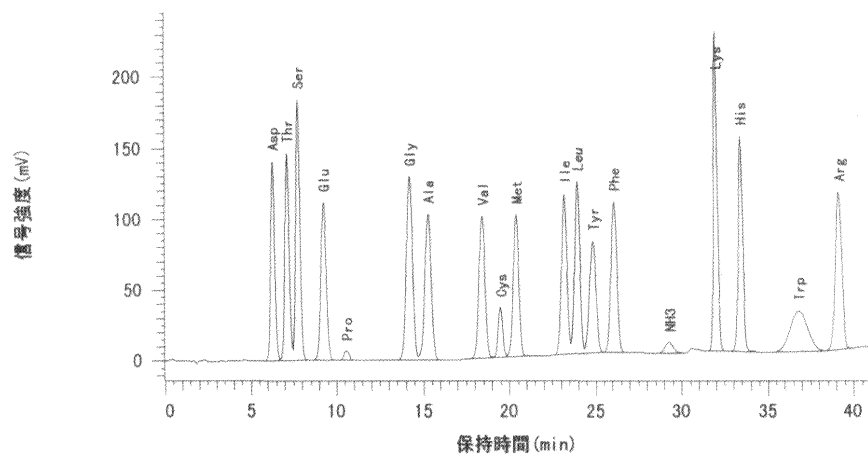


図6 OPA法

L-8800 ASM: 生体液分析 シー・ス: 0079 レポート名: original システム: システム 1
 L-8800 AAA システム マネージャ コンフィデンス レポート
 分析日時: 97/05/14 11:46 午後 作成日時: 97/05/15 10:47 午前
 データ処理用分析ファイル: 生体分析
 システム(データ収集): システム 1 シー・ス: 0079
 プリケーション(データ): 生体液分析 バイアル: 1
 サンプル名: PFSTD バイアルタイプ: UNK
 注入回数: 1 of 1 注入量: 20.0 μ l
 プログラム:

加圧タイプ: AAA チャンネル: 1
 システム適合性レポート (半値幅使用)

非保持ピークの時間: 1.00 min

RT	名前	k	Asym	N	Res	Alpha
15.61	Thr	14.61	0.97	6324	—	—
17.20	Ser	16.20	0.97	7150	1.98	1.11
35.49	Gly	34.49	0.98	31990	22.75	2.13
37.23	Ala	36.23	0.96	34909	2.18	1.05
47.56	Ile	46.56	1.04	47056	12.34	1.29
49.08	Leu	48.08	1.02	35187	1.58	1.03

ピーク対称度の許容範囲外: 0.800 ~ 1.200
 カラム理論段数の警告値未満: 5000
 分離度(R)の警告値未満: 0.800

図7 コンフィデンスレポート例

(2) ルーチン分析画面

毎日決まった分析条件で運転するユーザーのために簡単にデータ収集できるルーチン分析機能を設けた。電源投入後、ASM (Amino Acid Analyzer System Manager) プログラムを実行する。各モジュールを接続するためモジュール状態画面でイニシャライズボタンを押して、ルーチン分析画面(図8)を開く。ここでは未知試料の検体数を入力しOKするだけで、直接データ収集画面に移行し、連続分析を開始することができる。また必要に応じ、標準試料の繰返し注入回数や注入量(μ L)も設定できる。

(3) 流路モニタ画面

L-8800形のモジュール情報を示すグラフィックな流路モニタ(図9)が表示される。メンテナンス時に開くモジュール操作画面で見られ、データ収集画面でも表示選択可能である。ポンプの圧力と流量、カラム恒温装置や反応装置の温度が一見できる。

5. おわりに

日立アミノ酸分析計の開発においては、高速・高分離・高感度を絶えず追求めてきた歴史がある。今後ともこれらの高性能化を図る分析法の開発を推し進めていきたい。

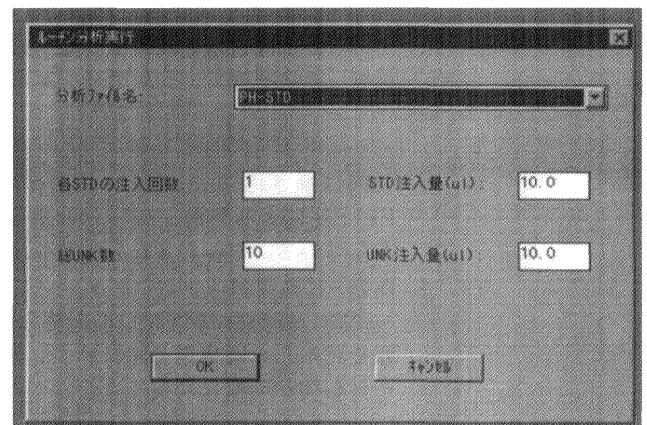


図8 ルーチン分析画面

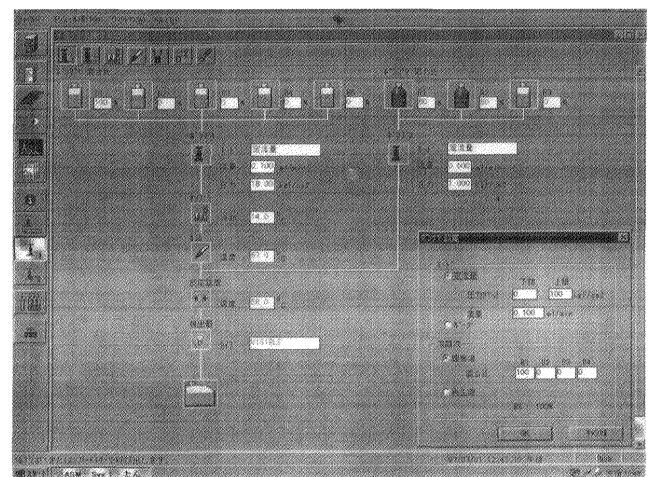
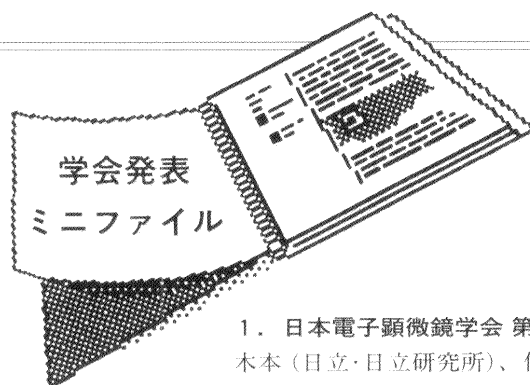


図9 流路モニタ画面

参考文献

- 1) 雁野重威：タンパク質・ペプチドの高速液体クロマトグラフィー，化学増刊102，化学同人，3-12，(1984)
- 2) 高田，藤井，高橋，雁野：日立評論，69，45 (1987)
- 3) 田中，阪本，伊藤，矢島：日立評論，78，77 (1996)



1. 日本電子顕微鏡学会 第53回学術講演会 (1997. 5. 22 ~23、尼崎)

木本 (日立・日立研究所)、他：エネルギーフィルターTEMによるケミカルマッピング
 谷口 (日立・計測器事業部)、他：EF-1000形エネルギーフィルター像観察システムによる
 半導体デバイスの観察例

矢口 (日立計測エンジニアリング)、他：FIB加工試料のEDX分析に関する検討

松本 (日立計測エンジニアリング)、他：イオン銃を備えたFIB加工観察装置とその応用

鈴木 (日立計測エンジニアリング)、他：低真空SEMのチャージアップ軽減法

田中 (日立・計測器事業部)、他：高感度TVカメラシステムUTK-2000を用いた計測機能の開発

上野 (日立計測エンジニアリング)、他：二軸傾斜試料高温加熱装置の開発とその応用

高口 (日立・中央研究所)、他：TEMカメラ用シンチレータ内電子線広がり量の測定

中澤 (日立計測エンジニアリング)、他：H-7500におけるDensity Mapping機能とその応用

今野 (日立計測エンジニアリング)、他：イメージング EELS法による

セラミックス結晶粒界の組成像観察

図は厚さ約50nmの Si_3N_4 焼結体の結晶粒界の高分解能透過像(a)および同一視野のイメージング EELS法による酸素 (O-K) の組成像(b)である。幅約1.5 nmの粒界層に、酸素が高い濃度で均一に分布している。結晶粒界は SiO_2 で形成されていると考えられる。(図1)

西村 (日立計測エンジニアリング)、他：チルドSEMの像質向上と微生物試料への応用

藻類、細菌などを-20℃に冷却した試料ステージに装着して、高感度YAG反射電子検出器による観察を試みた。観察例を図に示す。低い加速電圧で観察する事により、0.5 μm 以下の珪藻表面の孔構造や付着物が明瞭に観察できた。(図2)

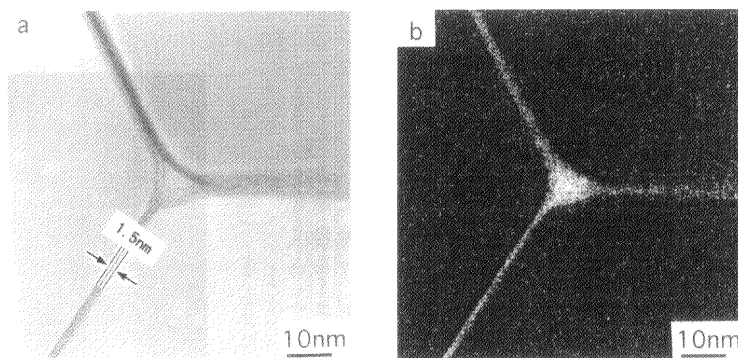


図1 Si_3N_4 セラミックスの結晶粒界のTEM像と酸素マッピング像

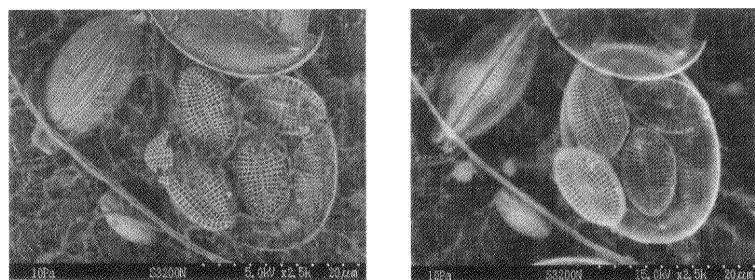


図2 藻に付着した珪藻のSEM像

2. 第58回分析化学討論会 (1997. 5. 24 ~25、福岡大学)

米谷 (日立計測エンジニアリング)、他：グラファイト炉原子吸光法による環境水中の
Sbの高感度分析と修飾剤効果

山本 (日立計測エンジニアリング)、他：銀を化学修飾剤として用いる
Sbのグラファイト炉原子吸光分析

灰化段階におけるアンチモン(Sb)の気散を防止するため、化学修飾剤としてパラジウムが用いられてきたが、金属間化合物の状態図からすると銀のほうが効果的と考えた。環境水の分析に適用し、環境基準・指針値 $2 \mu\text{g/l}$ 以下を精度良く測定できた。(図3)

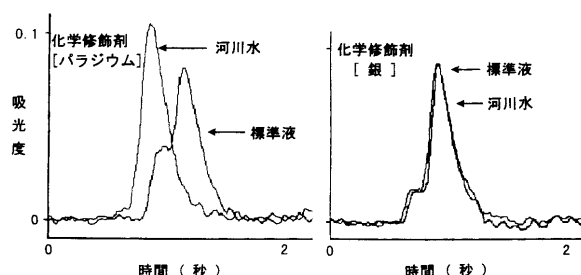


図3 アンチモンの原子吸光信号

3. 第6回環境化学討論会 (1997. 6. 4~5、パルテノン多摩)

甲田 (日立計測エンジニアリング)、他：環境水におけるチウラムと夾雑成分の分離条件の検討

谷川 (日立・計測器事業部)、他：GC/三次元QMSを用いた大気中微量有機化合物の分析

キャニスタによる試料採取、吸着剤による目的成分の濃縮、GC/三次元四重極質量分析計による測定という一連のプロセスを自動的に行うシステムを開発した。これを用いて大気中にサブppbレベルで存在する揮発性有機化合物を分析した。(図4)

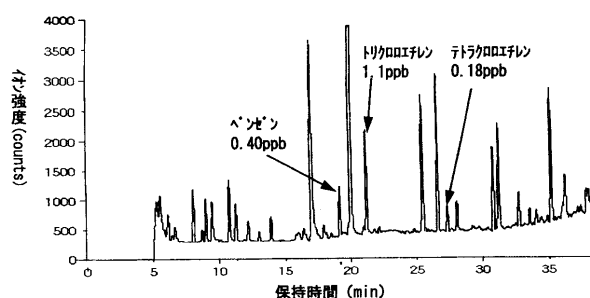


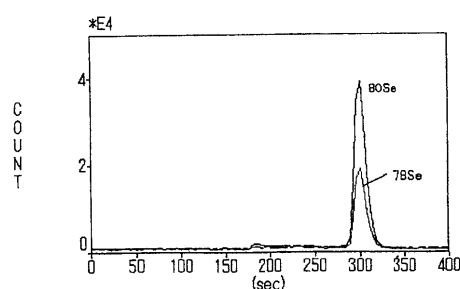
図4 大気試料のトータルイオンクロマトグラム

4. 第4回クロマトグラフィシンポジウム (1997. 6. 2~3、東北大学)

横倉 (日立計測エンジニアリング)、他：HPLC-MIP/MSを用いたセレンオミノ酸の選択的測定法

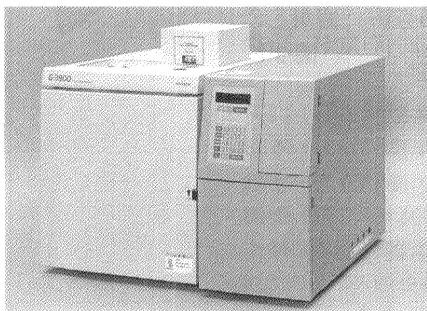
HPLC、MIP/MS (マイクロ波プラズマ質量分析計)、及び自動固相抽出装置をくみあわせて、セレンオミノ酸分析しつむを構築した。にんにく、かつお節等、食品100g中1 μg レベルのセレンシステイン、セレンメチオニンの分析に適用し、好結果を得た。(図5)

図5 にんにく中のセレンメチオンのHPLC-MIP/MSクロマトグラム



新製品紹介

G-3900形 ガスクロマトグラフ発売



G-5000A形ガスクロマトグラフの後継モデルとして、高性能化を図ったG-3900形ガスクロマトグラフを発売しました。G-3900形は発売中のG-3500形にさらに改良を加えた汎用の高性能・高信頼性のガスクロマトグラフです。2本のカラム、および2個の検出器同時

装着可能タイプで各分野の品質管理分析に最適なガスクロマトグラフです。また、迅速昇温・迅速冷却により「分析のスループット」の改善も計れます。さらにパックドカラムの分析も可能で、幅広くガスクロマトグラフの分野に使用していただける製品です。

■主な特長

1. キャピラリーカラム、パックドカラムの同時測定が可能です。2注入口・2カラム・2検出器搭載可能です。
2. キャピラリーカラム用スプリット/スプリットレス注入口に背圧制御方式を採用しています。操作性、安全性が向上しています。
3. 急速昇温、急速冷却可能なカラムオープンの採用により分析スループットの向上が図れます。また、温度制御精度の向上により、保持時間の再現性も良好です。
4. TCDの安定性が向上しました。検出部の保温強化により、室温変化に対して極めてベースラインの変動が少なくなりました。10倍増幅器も標準装備です。
5. 高速アンプの採用により、より正確なクロマトグラムが得られます。近

年キャピラリーカラムの進歩にともなう分離能が非常に高くなってきました。G-3900形のアンプは速いピークにも十分追従できます。

■主な仕様

- ・カラム恒温槽温度範囲：-50～450℃
- ・温度偏差：0.01℃/℃以下
- ・キャリアーガス制御：背圧制御方式
- ・昇温プログラム：最大5段（昇温、冷却）
- ・検出器：FID, TCD, FPD, ECD, PID, FTD

アンケートへのご協力ありがとうございました

前号（Vol.39 No.2）で実施しましたアンケート調査へのご協力ありがとうございました。お陰様で貴重なご意見を多数いただき、今後の誌面づくりの参考とさせていただきます。

なお、ご回答いただいたなかから抽選の結果次の方にデジタルカメラが当たりました。

日本特殊陶業（株）
総合研究所 松尾 康史様

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 上浦 (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

本社 電話 東京 (03) 3504-7211
横浜支店 電話 横浜 (045) 451-5151
新潟営業所 電話 新潟 (025) 241-3011
北陸営業所 電話 富山 (0764) 24-3386
中部支店 電話 名古屋 (052) 583-5841
関西支店 電話 大阪 (06) 366-2551

京都営業所 電話 京都 (075) 241-1591
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〉

今回何年振りか、いや初めてSIニュースのサイズがA4版に変更されました。

先般のアンケートでご指摘を受けるまでサイズについては、編集者全員があまり疑問を感じておらず、今まで通りということമായിりましたが、今までのサイズに拘わる理由はありませんので早速変更することに致しました。また、アンケートでは数多くのご指導をいただきました。

回答者の約6割は今のままで良いとのご返事をいただきましたが、

文面が堅苦しい 表紙が地味すぎる
発行回数が少ない メンテナンス情報が欲しい
読物・エッセイのような軽いものも欲しい
市場情報が欲しい 分野別の記事が欲しい
等々、非常に参考になるご意見をいただき感謝致しております。今後はこれらを胆に銘じ、誌面の改善に努めてまいりますのでよろしくご指導の程お願い致します。

■インターネットホームページ

○(株)日立製作所計測器事業部
<http://www.hitachi.co.jp/Div-keisokuki>

○日製産業（株）
<http://www.nisseisg.co.jp>

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

○日立計測エンジニアリング株式会社
テクノロジーセンター

〒312 茨城県ひたちなか市市毛882番地
電話ひたちなか
(029)273-2111(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
SEP. 1997 VOL. 40 NO. 1

発行 平成9年9月10日

発行人 大林 秀仁

編集人 塚田 勝男

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