
機 器 分 析 特 集

機器分析の動向.....	55
汎用液体クロマトグラフ.....	59
ラジオガスクロマトグラフ.....	64
ガスクロマトグラフを直結した質量分析計.....	69
日立 EPS-3T 形自記分光光度計による二、三の応用例	74
核燃料被覆材料の分析.....	80

機 器 分 析 の 動 向

Recent Tendency in Instrumental Analyses

酒 井 馨* 保 田 和 雄**
Kaoru Sakai Kazuo Yasuda

要 旨

最近の機器分析の進歩発展の速度は、世界的に著しく、その発展は分析化学や関連する学問の進歩と、エレクトロニクスの発達に負うところがきわめて大である。

一方分析機器の使用範囲も、研究室、実験室のみならず、工業生産に直結した品質管理、あるいは臨床医学などに使用され、その面への貢献の度合いは高度に評価されている。

本報告では、機器分析のうち、一般によく使われている自動化された技術分野において、各国のすう勢と、それに対応してとられた日立製作所の新分析機器開発の歩みについて述べてある。

1. 緒 言

カリフォルニア州立大学の Robert B. Fischer の調査⁽¹⁾によれば、Chemical Abstract に収録された分析関係報告数は 1955 年には約 6,100 件であったのが、1965 年には約 10,000 件に激増し、この傾向はさらに大きくなると予想されている。また部門別にみると、1965年には表1のような比率となっている。すなわち、分析一般ならびに計測法などに関する報告を物理化学部門に一括させるならば、この部門が過半数を占め、ついで、生化学、応用化学部門という順序になっている。特に生化学部門は 1955 年が 17.9% であったことから、この部門の今後の発展は注目されることである。また、発表報告の国別の分類によると、1965 年では表 2 のように、ソ連、アメリカ、西ドイツが多く、わが国がそれに続いている。1955 年では、アメリカ、日本、西ドイツ、ソ連の順であったことから、諸外国の分析化学の進歩発展の速度がわが国を上まわるほど著しいものがあることを知る。

このように、分析化学が著しく進歩発展してきた理由にはいろいろのことが考えられるが、少なくとも、新分析方法や、関連するエレクトロニクスなどの発達にともなう新しい分析機器の開発と、これを駆使した新しい分析技術の発展とがあたかも車の両輪のように相補って、加速度的に今日の大きな発展を見るに至ったことは疑いないところである。日立製作所においても、このめざましい分析技術の発展に即応するため、新しい分析機器の開発改良がつつぎつつぎになされている。本報告では、分析技術者が日常よく行なっている機器分析のうち、容量分析、重量分析、電気分析、電磁気分析を除いた、分析実験室でよく使われている自動化された技術分野について、各国のすう勢とそれに対応してとられた日立の新分析機器開発の歩みを、以下の項目に従って述べる。

2. 新分析機器の開発過程

最近における機器分析および分析機器の発展過程を分類してみると、分析操作の自動化、プログラミング化、迅速スキャン化、分析計の多元的組合せ、機器の汎用化、新検出方式の開発、データの迅速処理といった項目にわけられる。以下これらのおのおのについて述べる。

2.1 分析操作の自動化

分析技術者の各分析操作を自動化して、分析機器自体を 'Robot Chemist' 化することは、実験操作の簡便化をはかるといふ長所のほかに、分析の個人誤差を避けうる点で大きな意義がある。たとえ

表 1 部 門 別 の 比 率

部 門	比 率 (%)
物理化学	54.3
応用化学	15.2
有機化学	0.2
高分子化学	4.5
生 化 学	25.8

表 2 国 別 の 発 表 報 告 比 率

国 名	比 率 (%)	
	1965	1955
ソ 連	21.5	9.0
ア メ リ カ	20.2	23.8
西 ド イ ツ	10.0	10.2
日 本	6.8	12.3
ポ ー ラ ン ド	5.1	0.6
イ ギ リ ス	4.3	7.4
フ ラ ン ス	4.2	4.7
チ ェ コ ス ロ バ キ ヤ	3.6	3.7
イ タ リ ヤ	3.0	5.2
ハ ン ガ リ ー	2.6	1.1

(以 下 省 略)

ば、臨床検査などの分析では広汎な地域においてそれぞれ異なる環境のもとに多数の人々によって行なわれたデータを集めた場合、個人誤差が 30% にも及ぶことがある。このようなデータの相互比較が困難な場合、自動分析機器がクローズアップされる。この目的にそうものとして、汎用機では、Technicon 社の Auto Analyzer があり⁽²⁾専用機では、たとえば、火力発電所などの高純度用水管理のために開発された日立のシリカ、溶存酸素、全鉄、全銅分析計などがあげられる⁽³⁾。これらはいずれも、日常の化学分析作業を、試料の採取から最後に得られる分析値の表示まで、所定のプログラミング系によって完全に自動的に分析計で代行させることができる。

つぎに、特殊な化学分析の機器化も行なわれる。すなわち、手動分析ではほとんど不可能に近い特殊な分析を機器化によって可能ならしめるものとして、液体クロマトグラフやガスクロマトグラフがあげられる。前者には内外各社により、主としてアミノ酸分析計として開発されている機器がみられ、単に分析の迅速化がはかられているだけでなくそのデータ処理の自動化も行なわれている。日立製作所では、金属塩形樹脂カラムを用いる約 20 種のアミノ酸の迅速分析⁽⁴⁾と、イオン交換樹脂を用いる核酸塩基、有機酸、アミノ酸の迅速分析などの可能な汎用液体クロマトグラフを開発した (図 2)。ガスクロ関係ではその試料導入から分析値表示に至るまで高度の自動化が成し遂げられ、分析室における天秤に匹敵する普及をみたが一方プロセスガスクロによる石油化学工業や製鉄工業などの分野の

* 日立製作所日立研究所 理博

** 日立製作所那珂工場

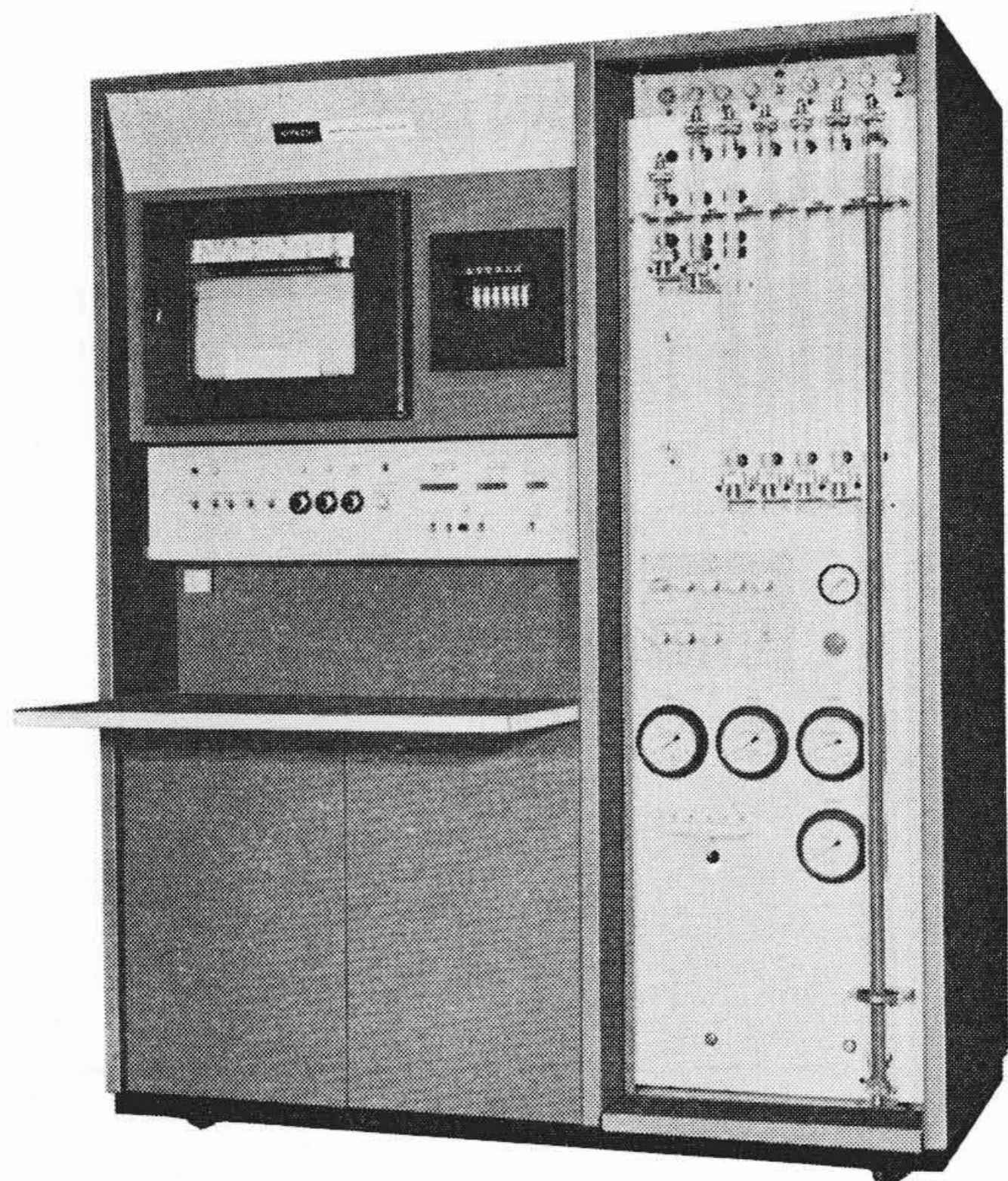


図1 マルチカラム装置，調整装置を取り付けた
KLA-3B 形アミノ酸分析計

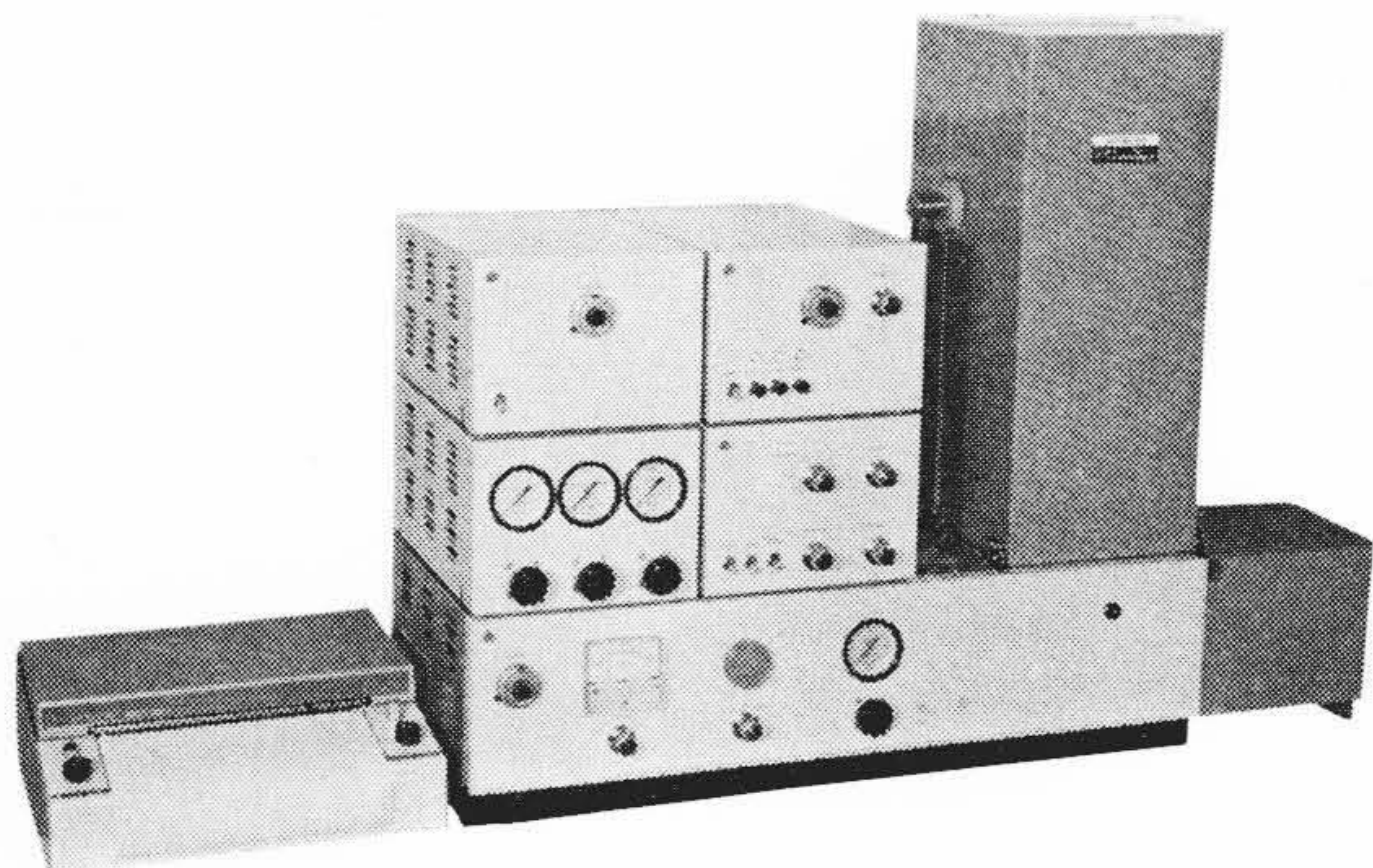


図2 K-53 形ガスクロマトグラフ

管理分析における自動化もあげられる(図1)。

第3に分析操作の部分的な自動化も種々工夫されている。たとえば、日立の自動試料交換装置や Aminco 社の Automated Analytical System のように、各種試料をサンプリング保管し、そのおのをおの自動的に発色せしめ、比色系に導入するもので、従来分析者の手をわずらわしたいくつかの過程を装置化したものである。これは手動にも切り換えられる。そのほか、Shandon 社の Multiple Pipetting and Dilution Machine もある。また、ガスクロマトグラフの自動試料注入と自動捕集の可能な付属装置も種々開発されている。

2.2 反応過程追跡のためのプログラミングと迅速スキャンニング

2.2.1 プログラミング

生化学反応の過程を追跡する場合などで、一定時間間隔ごとの数種の試料の物性変化(たとえば、吸光度、吸収スペクトル、電位差、電導度など)を短時間にあらかじめ設定された手順に従って測定することがある。その際、たとえば、日立 KLA-3B 形アミノ酸分析計では三波長同時記録のできるようにプログラムされている。Gilford 社の Dual wavelength mechanism は任意の二波長での吸光度の時間変化を同時記録できる。多試料の吸光度を迅速測定する装置としては、Arthur H. Thomas 社の Automatic Cell Positioner があり、日立 139 形分光光度計の付属品として用いられ、4 個の試料を交換して、それらの吸光度の時間変化を記録できるようプログラムされている。

Unicam 社の Spectrovision は4試料の吸収スペクトル(固定

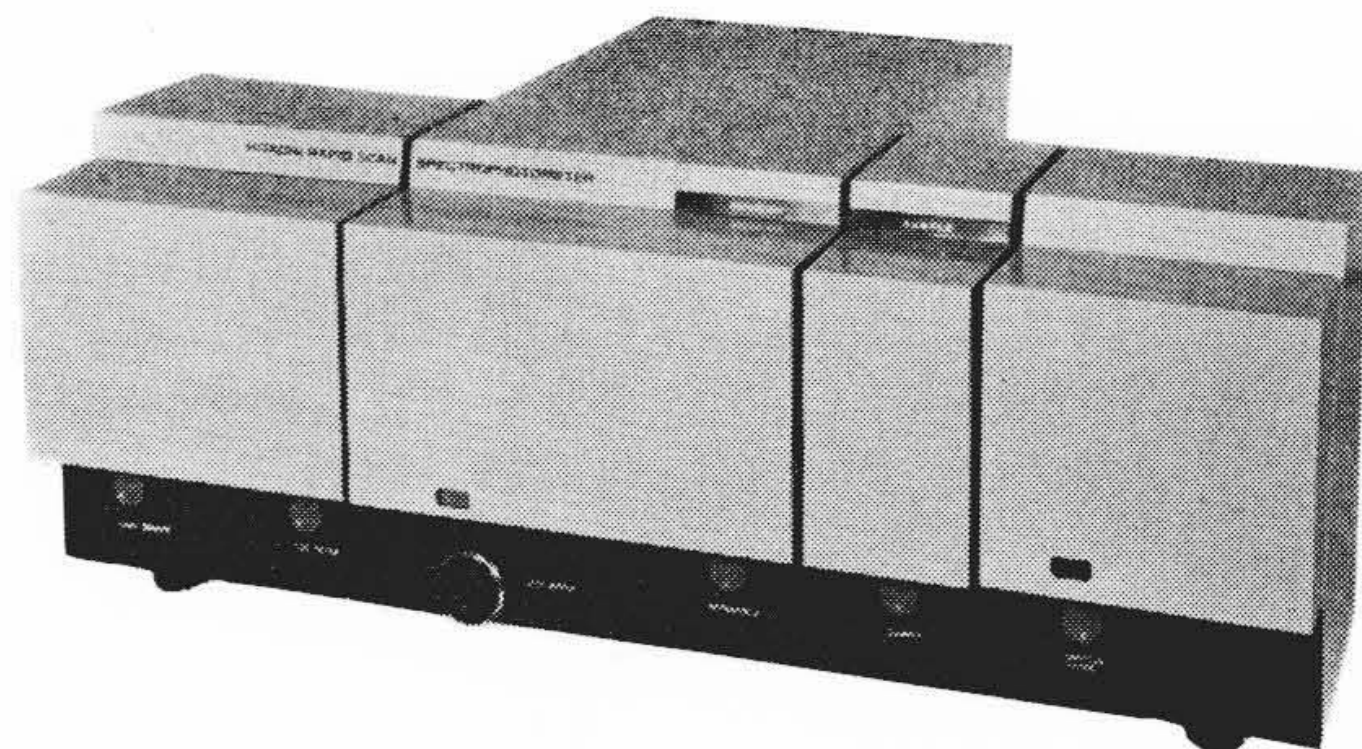


図3 RSP-2 形ラピッドスキャン分光光度計

波長設定も可能)をあらかじめ定められたプログラムにしたがって、測定できる。

2.2.2 迅速スキャンニング

2.2.1 項のようなプログラムを行なうに当たって、吸光度のみならず、所定の波長範囲の吸収スペクトル自体の時間変化を観察する場合には、当然1回のスペクトルスキャンニング時間を極力短縮しなければならない。この要求にそうため、日立製作所では Rapid Scanning Spectrophotometer (RSP-2 形)を開発した(図3)。これは回折格子を0.3秒で回転させて、波長スキャンニングを行ない、分光した光を二光路に分け、一方を標準側ホトマルに入れて規準信号とし、試料側ホトマルの電圧を制御する方式である。本装置により、220 m μ から 700 m μ までの吸収スペクトルを0.15秒で測定することができる。反応過程の吸収スペクトル測定で、0.15秒ごとのデータを全部蓄積する必要のないとき、たとえば、反応開始後、0.1, 1, 10秒, 1分というように必要なデータ記録時刻を設定することもできる。

2.3 分析計の組み合わせと迅速スキャンニング

一般にクロマトグラフ装置により溶離した成分はきわめて高純度である。たとえば、ガスクロマトグラフで理論段数を数千にすることはさして困難ではない。したがって、クロマトグラフ装置によって得た高純度の溶離成分のおのをおのを汚損することなく捕集し、物性測定や構造解析(たとえば、赤外・紫外分光光度計やマススペクトルと組み合わせる)を行なうことは、最近しばしば試みられている方法である。

このような組み合わせをする際には、

- i. 溶離成分を極力高純度に保持する。
- ii. 溶離成分ごとに迅速な物性測定をする。

ことが必要となる。iでは、各フラクションの捕集操作にいろいろの工夫がなされている。日立製作所では、本誌にもみられるように、ガスクロマトグラフとマススペクトルとの組み合わせの際、各フラクションの捕集を避けて、汚損の原因を除去している。これは両種の装置の動作速度その他の条件がよくマッチしているときに可能になる。しかし、通常ガスクロマトグラフと赤外・紫外分光光度計との組み合わせ⁽⁵⁾⁽⁶⁾では、分取成分の捕集操作後、各フラクションを分光光度計のセルにサンプリングする。iiでは、前の溶離成分と次の溶離成分との記録データの重複を避け、最高ピーク出現時に測定するには、迅速スキャンニングとそのためのプログラムが必要で、日立 RSP-2 形もこの目的に適する分光光度計の一つといえる。このほかに赤外分光光度計で2.5~7 μ , 6.5~16 μ を16秒でスキャンニングした例⁽⁵⁾、遠紫外分光光度計で60~210 m μ を6~600秒でスキャンニングした例⁽⁶⁾などもみられる。液体クロマトグラフでは稀釈液の妨害などもあって、他分析計との連結までに至っていない。

2.4 機器の汎用化

一台の分析機器で、できる限り多目的の分析ができるようにすることは、分析技術者の大きな希望である。それには、つぎの二方向

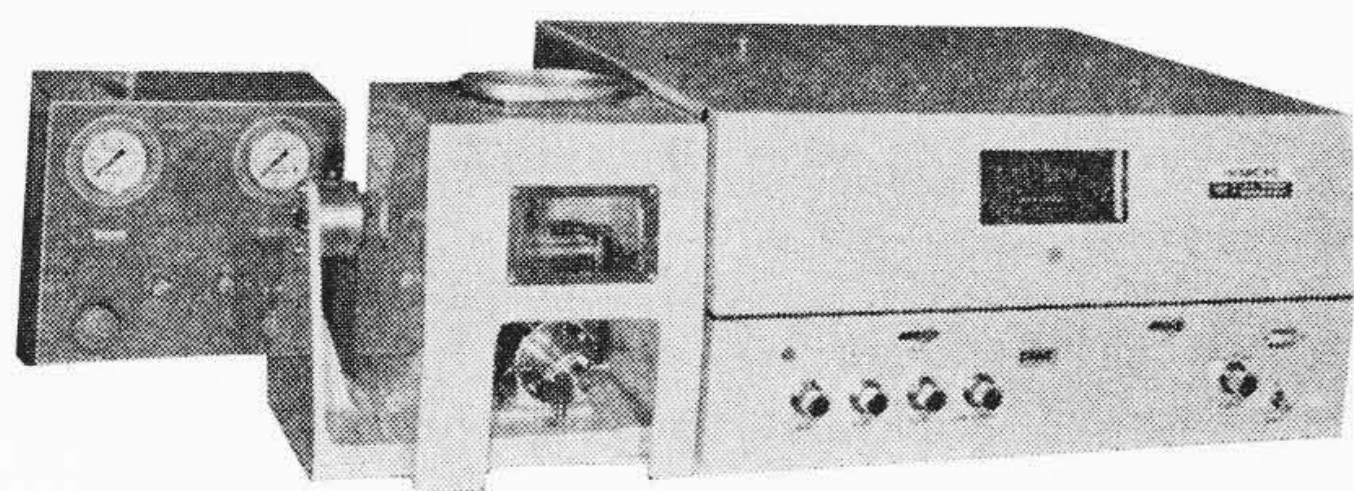


図4 207形原子吸光光度計

がある。

2.4.1 付属装置による汎用化

機器分析の進歩のためには、付属装置の行き届いた開発が大きな貢献をする。たとえば、ガスクロマトグラフでは熱分解、昇温、昇圧、分取などのガスクロのほか、充てん毛細管両カラムの交換や各種検知器の交換などの使用法がある。日立製作所では特に、熱分解、昇圧、毛細管カラムに特色を持たせている。たとえば赤外法では同定困難な合成樹脂などを熱分解して、モノマーや関連低分子化合物の混合体とし、そのクロマトグラムを描かせることにより、樹脂の同定（ときには定量）も行なうことができ、高分子化学での今後の活躍が予想される⁽⁷⁾。

同様なことは分光光度計についてもいえる。各種セルによる吸光度、濁度、蛍光、反射、光度滴定のほか、炎光、原子吸収や簡単なスパーク光源による発光分光分析⁽⁸⁾⁽⁹⁾までもできる。

2.4.2 ユニット化による汎用化

分析機器を分析部、記録部、電源部などとユニット化することはよくとられる方式であるが、さらに、分析部自体を分析対象試料の種類によって、いくつかのユニットを交換、着脱、追加などすることの可能なようにユニット化したものがある。たとえば、液体クロマトグラフにおける日立 ULC 形はこのような工夫により、アミノ酸、核酸塩基、有機酸などの分析ができる。

2.5 新しい検出方式を用いる機器

2.5.1 熱を用いる分析機器

サーミスタの進歩に伴って、最近では 10^{-5}°C の温度変化をも検知できるようになった。これを利用した機器の一つに蒸気圧平衡方式の分子量測定装置がある。これは溶媒に被検溶質を飽和せしめた蒸気室の中に特性のマッチした一対のサーミスタを設置し、おのおのの先端に溶媒と溶液の液滴をつけ、蒸気圧平衡になったときの両サーミスタの温度差を検知する方式であって、分子量測定のほかに、二量体と一量体との平衡や溶媒と溶液との相互作用の研究にも用いられる。このほか、高感度サーミスタを用いて沸点上昇による分子量測定、氷点降下法による浸透圧測定なども開発されている。

2.5.2 原子吸光光度計

ここ数年来、金属分析における原子吸光分析のすぐれた適応性が認識されるようになって、Perkin-Elmer, JACO, 日立製作所など世界の約 10 社がいろいろな方式の装置を市販するようになった。特に、高温バーナの開発によって Al, B などの分析ができるようになった。また、APDC-MIBK 法が用いられる結果、Hg, Cu の検出感度が約 50 倍に高くなった。日立 207 形原子吸光光度計（図 4）は光源ランプの予熱による測定スペクトル線の迅速切換えが可能となり、またバーナ部分も交換可能であり、濃度直読など本来の分析精度の高さに加えてその分析範囲の拡張および迅速化がはかられている。

2.5.3 そ の 他

以上のほかに、光イオン化検知方式ガスクロマトグラフ⁽¹¹⁾、ガルバニ電池式溶存酸素計⁽³⁾、放射化分析による金属中の酸素分析計などとはつぎつぎに開発されている。

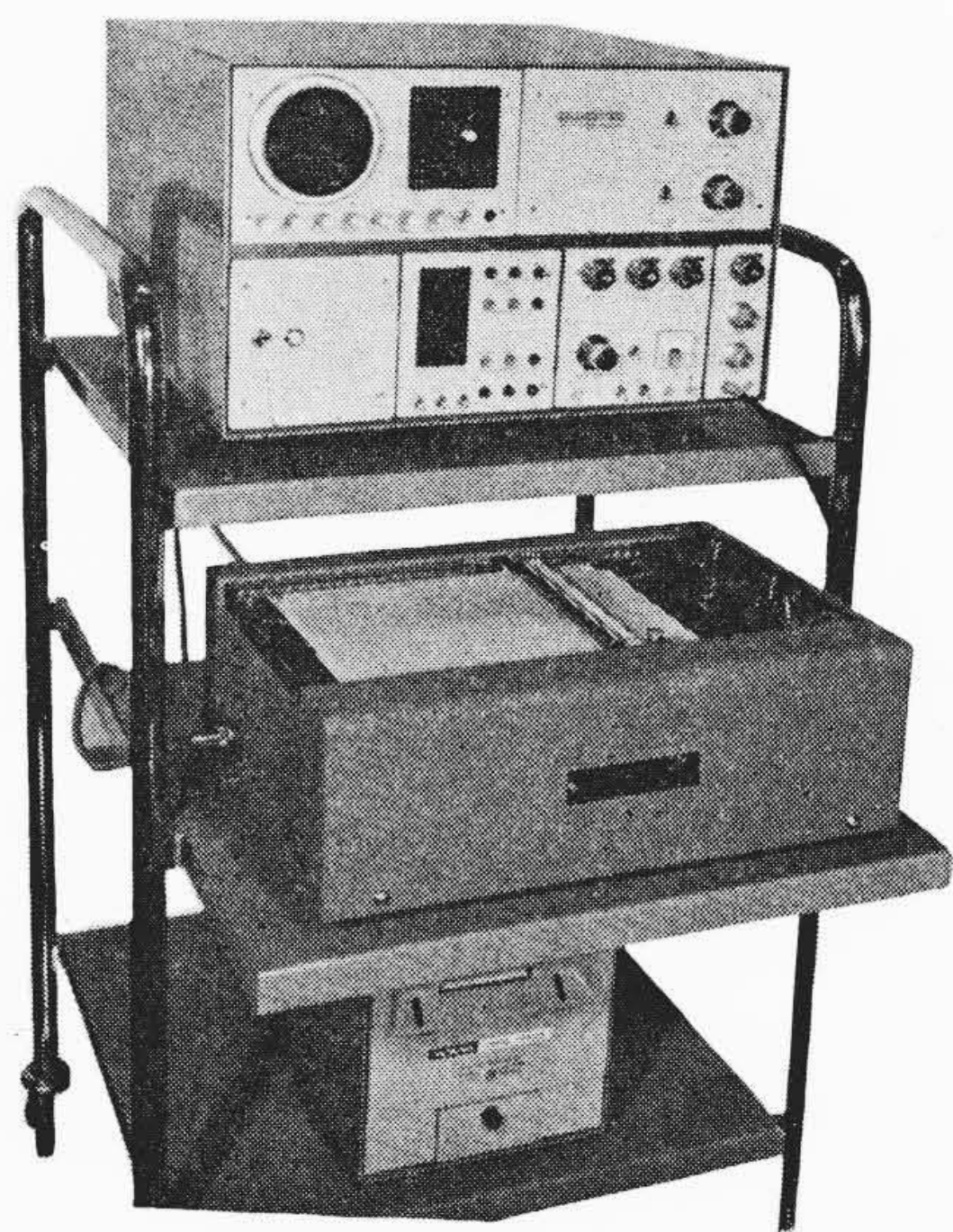


図5 RAH-403形400チャンネル波高分析計

2.6 データの処理

以上述べた各種の分析機器を用いて得た数々のデータを処理するにはつぎのようないろいろな方式がある。

2.6.1 電子計算機による処理

一般的傾向として、たとえば、クロマトグラフィ、質量分析などの分野では、溶離曲線そのものをテープに記憶せしめ、ピーク高さ、ピーク面積、保持時間、全ピーク面積を 100 としたときの各ピーク面積比のデジタル記録などがなされる。その際のベースラインの補正とか、各ピーク高さやピーク面積にファクタをかける操作も試みられている。このような試みは比色分析、赤外分析、蛍光分析などにも適用されている。

また最近分析において重要な役割りを果たしている一つの例として複雑な有機分子の質量スペクトルによる構造解析があげられる。この場合は高分解質量分析計で得られる複雑な構造の質量スペクトルの精密な読み取りから分子構造の解析に至るまで電子計算機の力をかりることになる。

2.6.2 ノイズの処理

機器を最高感度にして測定する場合、必然的にノイズの妨害は大きくなる。これを機械的、電気的に防止できない場合でも、つぎのような処理によって、かなり信頼性を高めたデータがえられる。

i. 平均値をとる方法

ノイズはアットランダムであるが信号は規則性があるので、たとえば、数多くの記録値を求めてこれを平均化する方法である。

ii. 積分値をとる方法

信号の時間積分をとる方法で、東工試 花村氏らの試みがある。Perkin-Elmer 社の DCR-1 形は i, ii をかねている。

iii. 積み重ね方式

ノイズにかくされてしまうほどの弱い信号でも 50 回以上同じ位置で繰り返し測定し、正しく繰り返される信号のみを積算して有効値たらしめることができる。400 チャンネル波高分析計はこの方式で、赤外分光光度計や NMR などの微弱信号の積算に用いられる（図 5）。

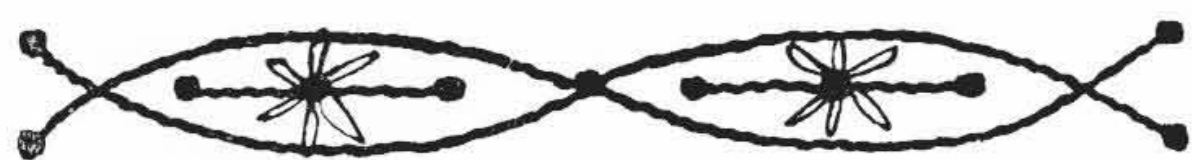
以上のほかに、‘Curve Resolver’ とよばれるものがアメリカで開発された。吸収スペクトルやクロマトグラフなどにおいて、重畳したいくつかのバンドをその成分バンドに分離することができるとされている。

3. 結 言

以上、分析機器の著しい進歩発展の過程を、日立の機器開発の歩みと対比しつつ、概観的に述べたわけであるが、分析機器それ自体の進歩発展はもちろんのこと、電子計算機などとの組み合わせによる膨大なデータの処理といった分野においても新しい試みが続々となされている。また、生化学研究を中心とする分析機器に対する新しい要求とそれに対処する新分析機器の出現もまことに目ざましいものがある。われわれはこれらの動向に即応するため、今後ますます精進を続けてゆく所存である。

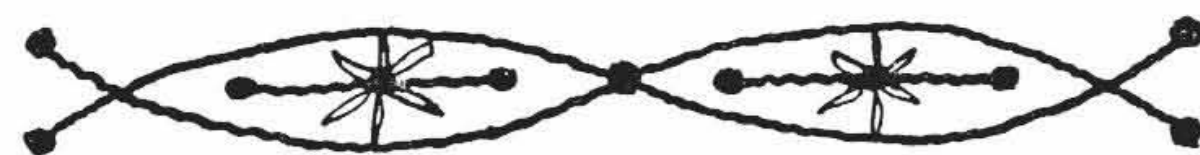
参 考 文 献

- (1) Robert B. Fischer: Anal. Chem. 37, (13) 27A (1965)
- (2) たとえば Leonard T. Skeggs: Anal. Chem. 38, (6) 31A (1965)
- (3) 酒井, 丹野, 中島, 大貫, 諏訪: 日立評論 46, 693 (昭 39-4)
- (4) 有川: 日立評論 46, 708 (1964)
- (5) A. M. Bartz, H. DRuhl: Anal. Chem. 36, (10) 1892 (1964)
- (6) W. Kaye, F. Waska: Anal. Chem. 36, (12) 2380 (1964)
- (7) たとえば武内, 角五: 工化 67, (2) 308 (1964)
- (8) たとえば菅原, 佐藤, 栗原: 日立評論 42, 1137 (昭 35-11)
- (9) K. Yasuda: Anal. Chem. 38, (4) 592 (1966)
- (10) M. Yamane: J. Chromatg. 11, 158 (1963)
- (11) P. Vestergaard, S. Vedsø, J. Chromatg.: 19, (3) 512 (1965)



特許 第454170号 (特公昭40-5491)

特 許 の 紹 介



武 谷 良 明・平 野 幹 夫・原 伸 洋

電 気 接 点 材 料

この発明は銀または銅とタングステンとの合金もしくはこの合金にニッケルを少量添加した合金に、パラジウムを添加した電気接点材料に関するもので、重量百分率で50~70%のタングステンと残部銀もしくは銅または50~70%のタングステンと1%以下のニッケルと残部銀もしくは銅とを含むタングステン基質合金に1~5%のパラジウムを添加したことを特長とするもので、パラジウムが銀や銅と容易に合金を作り、しかもニッケル、タングステンと固溶し

やすい点を利用し、銀や銅の強度を向上せしめ、かつタングステン対ニッケル、ニッケル対銀または銅の結合をより強固にしたものである。この発明による電気接点材料は、接触面における銀や銅の成分の逸散消失によるタングステン成分の突出を生ぜず、したがって従来の欠点とされていた温度上昇や接触抵抗の増大をひきおこすこともなく、しかも耐溶着性を保持することができる。

(涌井)

特許 第458837号 (特公昭40-8131)

福 元 一 郎・池 津 武

ア ル ニ コ 磁 石 合 金

この発明はスピーカ用、その他多くの計測器用磁石材料として広く用いられているアルニコ系鑄造磁石合金の改良に関するもので、従来のアルニコ合金に対してGeを微量添加したことを特長とし、重量比にして $12\% < \text{Co} < 35\%$, $13\% < \text{Ni} < 27\%$, $6\% \text{ Al} < 13\%$, $1\% < \text{Cu} < 6\%$, $1\% > \text{Ge} > 0.1\%$, 残部Feの組成を有する。

本発明の一実施例と従来のアルニコVの磁気特性を比較して示したのが表1で残留磁束密度Br, 抗磁力Hc, 磁気エネルギー積の最

大値 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 角形性 $(\text{BH})_{\text{max}}/\text{BrHc}$ とともに大となっている。

表 1

	Co	Al	Ni	Cu	Ge	Hc(ce)	Br (ガウス)	$(\text{BH})_{\text{max}} \times 10^{-6}$ (G・ce)	$(\text{BH})_{\text{max}}/\text{Br} \cdot \text{Hc}$
アルニコ V	24	8	14	3	0	—	11950	4.5	0.65
本 発 明	24	8	14	3	1.5	570	12400	5.0	0.675