

九州大学中央分析センター

センター ニュース

30

平成 2 年 9 月

目 次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 分析機器解説シリーズ (30) : : | 1 |
| 磁気施光現象に基づく汎用フロー検出器の開発 | |
| 中央分析センター (筑紫地区) 装置利用経費表 | 6 |
| 中央分析センター防災心得 | 7 |
| お 知 ら せ | 11 |

分析機器解説シリーズ(30)

磁気旋光現象に基づく汎用フロー検出器の開発

総合理工学研究科分子工学専攻 河 濟 博 文

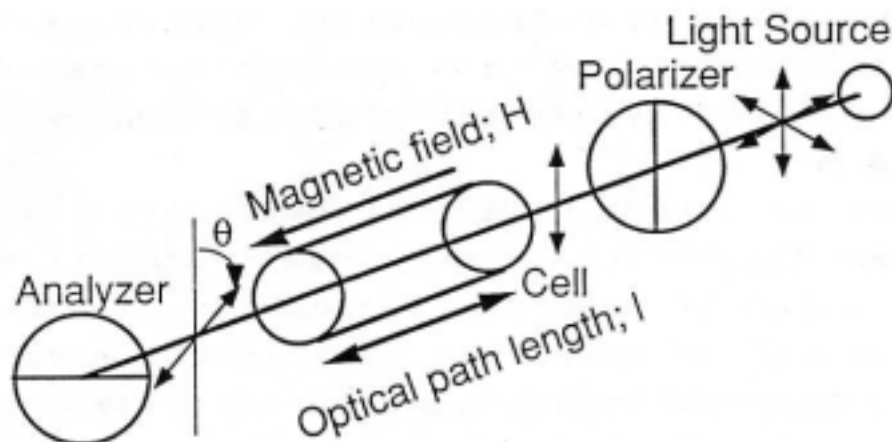
1. はじめに

液体クロマトグラフィーやフローインジェクション分析は、近年非常に一般的な分析手段となり、広範囲の分野で利用されている。それにともない、検出器には様々な性能が要求されている。吸収法や発光法の原理による検出器は高感度であり広く用いられているが、紫外から可視波長領域に大きな吸収バンド(電子遷移)を持つ分子のみしか分析できない。一方、このような制限を受けない汎用性のある検出原理としては示差屈折率法が唯一実用化されている。我々は新たに、屈折率のように全ての物質が示す性質である磁気旋光(MOR 現象、いわゆるファラデー効果に着目し、液体クロマトグラフィーなどの微小な流れ系での利用に適し、汎用的な感度を示す検出器の試作研究を行っているので、その一部を紹介する。¹⁾ また、近年レーザーを利用した新しい分析手法が数多く報告されているが、発振波長の制限やレーザー装置自体の安定性や取り扱いの煩雑さから実用化されているものはほとんどない。本研究では取り扱いが容易なレーザー、特に半導体レーザーを光源として利用する新しい分析法を開発することも目的である。

2. 測定原理および装置

磁気旋光は磁場内に置かれた等方、透明物質中を直線偏光が磁場と平行に通過する際に起こる、偏光面の回転現象である。光学現象としての研究は数多く行われているが、分析化学には原子吸光法の一部に利用されているにすぎない。²⁾ 通常の旋光現象は光学活性物質についてのみ観測されるにすぎないが、磁気旋光現象は全ての物質について観測される。したがって偏光面の回転を連続的にモニターし、その微小な変化を検出すれば汎用的な感度を持ったフロー検出器に仕上げることができる。

図1に測定原理の概念図を示す。偏光面の回転角 (degree)は、光の進行方向の磁場の強さ H(gauss) と光学距離 l(cm)に比例し、 $\theta = V l H$ と表される。V はベルデ(Verdet)定数と呼ばれ、非磁性の液体、固体については 10^{-4} のオーダーである。微小な偏光面の回転は、透過できる偏光方向をほぼ直交させた二つの偏光子(偏光フィルターあるいは Glan-Thompson プリズム)の間にセルを置き、セル内での偏光面の回転により後置偏光子からもれてくる光量の変化として検出する。実験装置の概略を図2に示す。偏光子の間にはクロマトグラフィーカラムに接続したセル(光路長 1cm、容量は 8 μ l)を置き、レーザー光をできるだけ散乱迷光が少なくなるように通す。光源には He-Ne レーザー(1mW、633 nm) や半導体レーザー(3mW、780nm) を用いた。本法は吸収法や発光法と異なり光源の波長の制限がほとんどないため、コンパクトで取り扱いが容易であり、かつ安価なレーザーを使用することができる。セルにはコイルを巻き、方形波の電流を流し、約 300 ガウスで 300Hz の変調磁場が印加して



Magneto-optical rotation (MOR) / Faraday effect

$$\theta = V_M \cdot H \cdot c \cdot l$$

V_M : Verdet Constant

図1 磁気旋光現象の原理

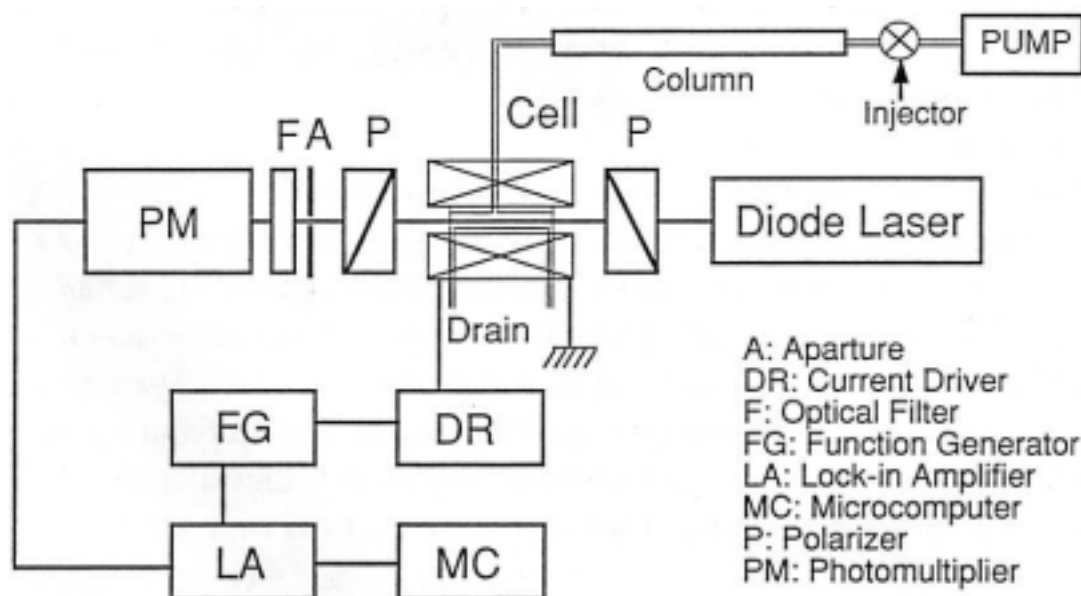


図2 実験装置の概略図

ある。偏光子からもれてくる光量はこの変調磁場に同期し変化しているの、ロックインアンプにより高感度に検出する。現在のところ、 10^{-4} °オーダーの回転が測定できる。この装置は、変調磁場の印加方法を少し変えることで通常の旋光度をも高感度に測定でき、光学活性物質の分析も可能である。

3. 測定例

まず初めに、本法が汎用的な感度を持つ定量分析法として利用できることを示すために、種々の物質の水溶液の磁気旋光信号を測定した。多くの有機化合物や無機イオンの水溶液に対して感度を示した。一連の有機化合物に対する信号強度を各溶質のベルデ定数に対してプロットしたものを図3に示す。両者の間には良い直線関係が得られた。したがって分析される物質と溶媒の水との間で、濃度の低い範囲では磁気旋光能に簡単な加成性が成立していることがわかった。ポリエチレングリコール(分子量 18000 - 25000)水溶液試料をクロマトグラフィーを行わず、直接セル内に導入する方法で検量線と検出下限を測定した。検量線は、約3桁の範囲で直線関係が得られ、検出下限は、重量百分率濃度0.01%、注入量で0.4 μ gであった。

ゲルクロマトグラフィーの測定例を図4に示す。試料はポリエチレングリコール6000と2000の混合物水溶液であり、光源がHe-Neレーザーと半導体レーザーの場合が示してある。半導体レーザーを用いた方が安定なベースラインを与えており、特に1分程度の周期のドリフトが小さくなっている。磁気旋光測定のような示差検出方法では、感度はクロマトグラフィー装置の安定性、温度、圧力、印加磁場など安定性のほかに、光源強度の安定性の影響を大きく受ける。He-Neレーザーのようなガスレーザーはドリフトが5%と大きく、その安定化も容易ではない。一方、半導体レーザーは直接、電流により駆動されるため簡単な電子回路により安定化を行うことができ、その結果、ベースラインの安定なクロマトグラムを得ることができる。分析機器として組み込み、実用化することを考えると、半導体レーザーの利用は非常に有用であると考えられる。

4. まとめ

磁気旋光という新しい原理に基づき、汎用的な感度を示すフロー検出器の開発について述べた。同じように汎用的な示差屈折率法に比べ、まだ検出感度の面で不十分であるが、屈折率法は測定のダイナミックレンジが小さい、グラジエント溶離できないなどの欠点がある。磁気旋光法は、原理図から明らかなように光軸の移動がなく、光量の変化を直接検出しており、さらに偏光面回転の補正も印加磁場により容易に行えるため、屈折率法のような欠点のない検出方法として仕上げる可以考虑している。感度の面においても磁気旋光現象の式から明らかなように、磁場強度や光路長に比例して感度を上げることができる。さらに最近の偏光測定では 10^{-7} °オーダーの感度が得られている。³⁾ 今後、これらを組み合わせた改良を進め、実用的な分析機器として完成させたい。

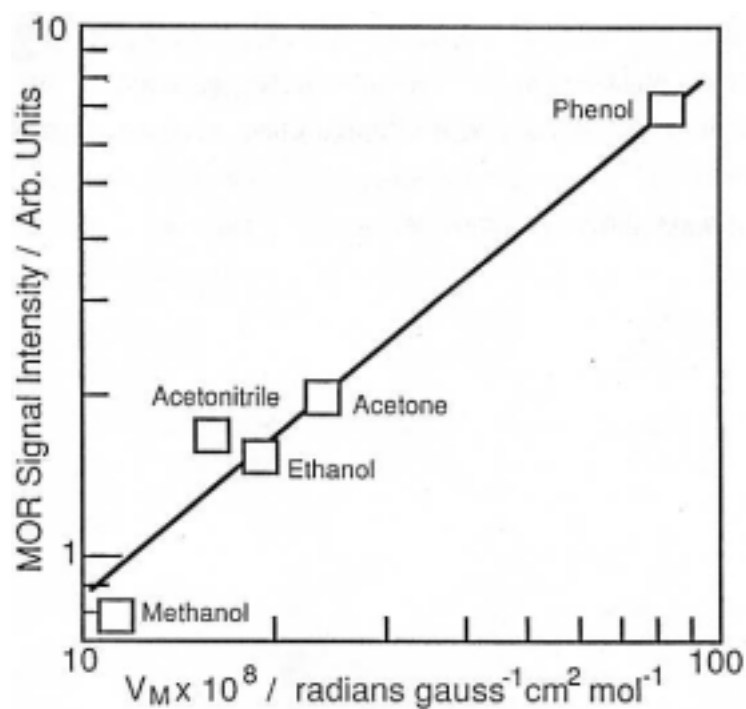


図3 種々の水溶液試料 (0.3% (V/V)) からの磁気旋光信号のベルデ定数依存性

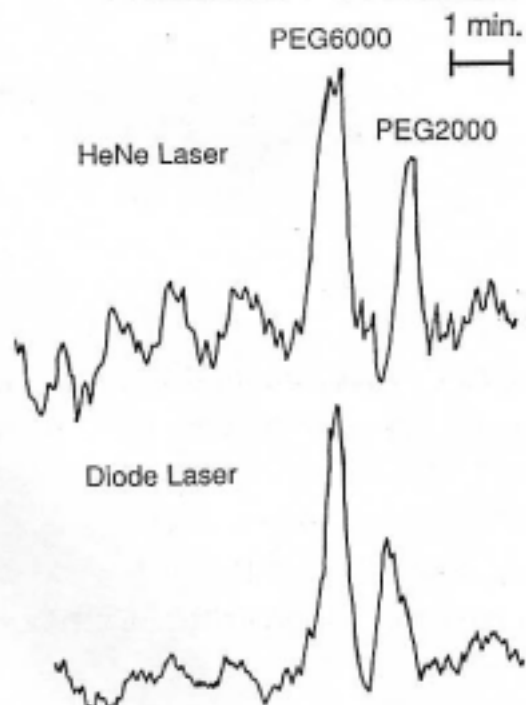


図4 ポリエチレングリコール (PEG) のゲルクロマトグラム

(参考文献)

- 1) H. Kawazumi, H. Nishimura and T. Ogawa, *Anal. Sci.*, 6, 135(1990).
- 2) K. Kitagawa, W. Kuwayama and Y. Itho, *Spectrochim. Acta*, 43B, 481(1988).
- 3) D. R. Bobbitt and E. S. Yeung, *Appl. Spectrosc.*, 40, 407(1986); Lloyd, D.M. Goodall and H. Scrivener, *Anal. Chem.*, 61, 1238(1989).

中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

| No. | 装置名 | 利用経費(円) | | | | 備考 |
|-----|--------------------------------|-------------------|-------|--------|-------|--|
| | | A | | B | | |
| | | 1件当り | 1時間当り | 1件当り | 1時間当り | |
| 1 | *エスカスキャンニングオージェ表面分析装置 | 4,000 | 3,000 | | | 件数 + 時間 |
| 2 | 走査電子顕微鏡 | 2,000 | | 1,000 | | + 200 円/写真 1 枚 |
| 3 | 蛍光 X 線分析装置 | | | 1,000 | | |
| 4 | エネルギー分散型 X 線回折計 | 2,000 | | 1,000 | | 件数又は日 |
| 5 | * 4 軸型自動 X 線回折計 | 10,000 | | | | 1 日 |
| 6 | 島津 X 線回折計 | | | 500 | | |
| 7 | 集中法粉末 X 線回折計 | 2,000 | 2,000 | 1,000 | 1,000 | |
| 8 | Weissenberg カメラ | 2,000 | | 1,000 | | |
| 9 | X 線小角散乱装置 | | | 4,000 | | |
| 10 | * 質量分析計 (JEOL-OISG-2 型) | | | | | LM の解析は m/e 1500 データ解析の場合は以下の 経費を加算 2,000 円/ピーク 2,000 円/ピーク 5,000 円/ピーク |
| | | (1) LM(m/e < 800) | | 5,000 | | |
| | | (2) LM(m/e 800) | | 10,000 | | |
| | | (3) GC-LM | | 8,000 | | |
| | | (4) HM | | 8,000 | | |
| | | (5) GC-HM | | 15,000 | | |
| 11 | 電子スピン共鳴装置 | 1,500 | | 500 | | |
| 12 | * 超伝導核磁気共鳴装置 | 2,000 | 6,000 | | | 1 件は 20 分以内。 20 分増すごとに 2,000 円追加 |
| 13 | 核磁気共鳴吸収装置 (JNM-PHX60 型) | | | 500 | | |
| 14 | * 核磁気共鳴吸収装置 (JNM-FX-100 型) | | 3,000 | | | 試料は依頼者が調整 |
| 15 | * 多核種用 FT 型 NMR (JNM-FX-100 型) | | 3,000 | | | 試料は依頼者が調整 |
| 16 | 自記分光光度計 | | | 500 | | |
| 17 | 赤外分光光度計 (IR-440 型) | | | 500 | | チャート 1 枚 |
| 18 | 赤外分光光度計 (5670 型) | | | 700 | | チャート 1 枚 |
| 19 | 回折格子遠赤外分光光度計 | | | 500 | | |
| 20 | 分光蛍光光度計 | | | | 300 | |
| 21 | フーリエ変換赤外分光時計 | | | 5,000 | | + 100 円/チャート |
| 22 | * 原子吸光・炎光発光・分光分析装置 | | 1,200 | | | 原子吸光は光源が限られる |
| 23 | * C, H, N 元素分析計 | 550 900 350 | | | | C, H C, H, N N |
| 24 | * 電子式精密自動天秤 | 300 | | | | |
| 25 | 超高压物性測定装置 | | | 10,000 | 1,000 | 1 件は 2 週間以内 |
| 26 | 示差走査熱量計 | | | 1,000 | 500 | 標準型 |
| | | | | 1,500 | 1,000 | 低温型 |
| 27 | 双子型恒温壁熱量計 | | | | 800 | |
| 28 | メスバウアー分光分析装置 | | | 5,000 | | 件数又は日 |
| 29 | 誘電率測定装置 | | | | 1,000 | |
| 30 | 汎用型滴定記録装置 | | | 500 | | |
| 31 | 雰囲気中液体急冷装置 | | | 5,000 | | ノズル持参 |
| 32 | | | | | | |
| 33 | * 単結晶育成炉 | 10,000 | | | | 1 日 |
| 34 | 高周波 2 極スパッタ装置 | 2,000 | | 1,000 | | |
| 35 | 動的粘弾性測定装置 | | | 1,000 | | + 液体室素実費 |
| 36 | ラバープレス | 1,000 | | 500 | | 1 回 |
| 37 | * 水銀圧入式ポロシメーター | 1,000 | | | | |
| 39 | 熱分析装置 | | | 500 | | |

- (1) 上記経費表中、A 欄は担当オペレーターに依頼、B 欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
(2) 上記経費表中の * 印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
(3) 利用時間は 1 時間単位で計算します。

中央分析センター防災心得

(平成2年6月30日 中央分析センター運営委員会決定)

中央分析センター(以下「センター」という。)に所属する者並びにセンターにおいて実験あるいは測定を行う者(学生及び研究生を含む。)は、センター建物内において次の事項を遵守しなければならない。

1. 一般的心得

- (1) 入退出時には、事務室前の名標板の自己の名札を点検し、センター建物内での在・不在を明示しておくこと。
- (2) 退出時及び長時間不在にする場合には、電源スイッチを切り、ガス及び水道の元栓を締める等の処置を行い、戸締りと火気の安全を確認すること。
- (3) 平日午後5時以後(土曜日は午後0時30分以後、日曜日、祝祭日等の休日は終日)にセンター建物内に在室する者は、センター責任者並びに利用責任者の承認を得た上で、別記様式の「時間外在室届」を同日午後3時(土曜日は午前11時、休日の場合は前日の提出期限時刻)までにセンター事務室に提出すること。
ただし、止むを得ない理由のために定刻までに責任者の承認が得られない場合には、承認が得られ次第できるだけ速やかに警務員に直接提出すること。
- (4) 時間外在室中に実験室、研究室を一時不在にする場合には、出入口扉に行先を明示し、施錠すること。
- (5) 消火器具、消火栓、火災報知機、非常電話、避難器具の設置場所を確認しておくと共に、これらの操作法についても熟知しておくこと。
- (6) 特に指定された場所以外では喫煙しないこと。また、指定された場所における吸い殻、マッチ等の火気の後始末を確実にすること。
- (7) センター建物内においては、事故発生時に迅速に避難ができるような適切な服装と履物を着用すること。

2. 研究実験従事者の心得

- (1) 研究実験における事故防止並びに建物の効率的使用を図るため、常に実験台上、研究室内外の整理及び整頓に努めること。
- (2) 大量の有機溶媒等の引火性物質、劇毒物や爆発性物質等の危険薬品、揮発性の悪臭物質、刺激性物質等を使用する場合には、前以てセンター職員の承認を得た上で使用すること。また、同室者にもその使用を周知させること。
- (3) 危険物質あるいは有害物質を取り扱う実験においては使用に先立って、次項に示すような想定

される事故の対策及び処置を検討し、必要な薬品、器具等を準備しておくこと。

- (イ) 引火性物質に対する消火方法。
 - (ロ) 劇毒物に対する除害・洗浄方法。
 - (ハ) 揮発性の悪臭及び刺激性物質に対する洗気・除害方法。
- (4) 危険薬品等は、適切な危険物保管専用容器を用意してその中に安全に保管し、使用する場合には、実験に必要な量だけを取り出すこと。
- (5) 揮発性の悪臭物質あるいは刺激性物質を発生する実験においては、次の事項を遵守すること。
- (イ) ドラフト設備内で行い、密閉型実験装置を使用すること。
 - (ロ) 実験装置から排出される悪臭又は刺激性物質は適切な洗気・除害装置を通して実験装置外に導くこと。
- (6) 有害物質を含む有機及び無機実験廃液は、九州大学排水及び廃棄物処理規則・細則に従って逐次処理すること。大量の実験廃液を実験室内に貯溜しないこと。
- (7) 危険を伴う実験を行う場合には二人以上で行うこと。
- (8) 終夜無人運転を行う場合には、実験室出入口扉にその旨を表示し、連絡先(電話番号)、運転中の装置及びその実験内容を併記すること。
- (9) 高圧ガス容器を使用又は保管する場合には、転倒を防ぐ適切な措置を講じること。
- (10) 実験用電気配線には、使用電力に充分耐える性能の電線を使用し、必要な場合には過電流防止のためのブレーカを付けること。
- (11) 放射性同位元素等を使用する場合には、九州大学放射線障害予防規則等の関連規則を順守すること。
- (12) 危険薬品を取り扱う実験に際しては、上記(1)～(11)項の注意事項に加えて、次の事項を遵守すること。
- (イ) 実験中は必ず防災眼鏡を着用すること。
 - (ロ) 金属ナトリウム、カリウム、有機金属化合物等の禁注水性試薬は、使用后必ず適切な専用容器に安全に保管すること。
 - (ハ) 引火性の低沸点物質の取扱い並びに冷蔵庫等の密閉室中での保存には特別の注意を払い、防災に努めること。
- (ニ) ドラフト設備内でのガス栓、水道管、及び電気配線の腐食に対する保守に不断の注意を払うこと。
- (13) 高電圧・高電流、高圧、高温、極低温等を伴う装置、レーザー光源、重量物等を取り扱う実験、大形実験装置の組み立て及び工作作業等を行う場合には、上記(1)～(11)項の注意事項に加えて、次の事項を遵守すること。
- (イ) 大形実験装置の組み立て、重量物を取り扱う場合等には、安全靴とヘルメットを着用し、安

全に留意すること。

(口)水銀灯、レーザー光源等の強力な光線を取り扱う実験においては、遮光眼鏡を着用すること。

3 実施

この心得は、平成2年6月30日から実施する。

別記：時間外在室届様式

中央分析センター 時間外在室届

| | | |
|----------------|-------|--|
| センター責任者 | 氏名・職 | |
| 利用責任者 | 氏名・職 | |
| | 連絡先 | 電話番号(・)・内線() |
| | 所属 | |
| 氏名 (連絡内線電話) | 所属・身分 | 在室年月日・時間 |
| 内線() | | 平成 年 月 日(曜日) 時 分～ 月 日(曜日) 時 分 |

| | | | |
|----|--|-----|--|
| 室名 | | 装置名 | |
|----|--|-----|--|

注意：

1. 平日午後5時以後(土曜日は午後0時30分以後、日曜日、祝祭日等の休日は終日)にセンター建物内に在室する者は、センター責任者及び利用責任者の承認を得た上で、「時間外在室届」を午後3時(土曜日は午前11時、休日の場合は前日の提出期限時刻)までにセンター事務室に提出すること。
2. 事務室備付けの時間外在室ノートに必要事項を記入し、部屋の鍵を借り受けること。なお、鍵は時間外在室終了後、所定の場所に返却すること。
3. 止むを得ない理由のために定刻までに責任者の承認が得られない場合には、承認が得られ次第できるだけ速やかに警務員に直接提出すること。
4. 時間外在室中は、利用責任者が使用室及び装置の管理の責任を負うこと。
5. センター責任者が不在の場合には、助教授、講師、助手が代って時間外在室の可否を判断し、承認印を捺印すること。

以上

お 知 ら せ

1. 登録装置についての変更

登録取消装置

- ・精密分留装置

型 式：大科工業製 PS - W - HPS 型

管理講座：工学部応用化学科第 4 講座

- ・赤外分光光度計

型 式：日本分光製 403G 型

管理講座：工学部合成化学科第 5 講座

利用料金の変更

- ・核磁気共鳴吸収装置

型 式：日立 R - 90H

管理講座：工学部工業分析化学講座

改定料金 B：700 円 / 時間

2. 書籍類の新規購入について

工学分室(箱崎地区)では、従来の分析化学教育スライド(全 45 巻)にかわって「分析化学教育用ビデオカセット」を購入していくことになりました。下記の既刊分 6 本を揃えましたのでご希望の方はご利用ください。

容量分析法 (17 分)

吸光光度分析法 (22 分)

ガスクロマトグラフ分析法 (18 分)

重量分析法 (30 分)

原子吸光分析法 30 分)

ICP 発光分光分析法 (27 分)