

中央分析センター報告

— 第3号 —

REPORT
OF
THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS
KYUSHU UNIVERSITY

NUMBER 3

1985

九州大学
中央分析センター

目 次

機器分析学の進歩

超電導材料の現状について	青 峰 隆 文	3
蛍光HPLC用試薬の開発とその生体成分分析への応用	大 倉 洋 甫	10
電流計測型酵素電極による食品成分の分析	松 本 清	17
レーザー光イオン化による高感度分析	小 川 禎一郎	23

研究報告

1. X線回折強度測定におよぼす多重回折の影響	副町岡 島田崎 雄光 児男篤	28
2. 歯科用セメントの有機酸水溶液中における侵食過程	松山松山 家根家本 茂正洋 樹次子泰	34
3. オンラインポストカラム蛍光誘導体化法によるアルギニン含有ペプチドの高速液体クロマトグラフィー	大甲大 野斐倉 正雅洋 博亮甫	42
4. 均一沈殿法によるYSZ粉体の合成と焼結特性	井森加 上満藤 和由紀 久子夫	52
5. 元素分析におけるEDS法の幾つかの長所	進 野 勇	60
6. 珪酸塩ガラスの構造と光学的塩基度	森 永 健 次	68
7. メタシクロファン系化合物の結晶構造	今国東田大 田吉 清 久実美士彦 勝昌武	76
8. 減弱データによるX線スペクトルの算出	川竹 上井 弘 泰力	90

中央分析センター機器の利用状況 (その3)	99
-----------------------------	----

- A. エスカ・スキャンニングオージェ表面分析装置 (筑紫地区)
- B. 蛍光X線分析装置 (筑紫地区)
- C. 島津X線回折計 (筑紫地区)
- D. フーリエ変換赤外分光光度計 (箱崎地区)

中央分析センターの概要

1. センターの目的と構成	104
2. センターの事業	105

中央分析センターの運営組織	106
---------------------	-----

センター業務記録	110
----------------	-----

中央分析センター講演会（第3回）が、青峰隆文教授（理学部）と大倉洋甫教授（薬学部）を講師として迎え、昭和60年2月5日午後3時20分より筑紫地区共通管理棟大会議室において開催されました。この講演要旨を以下に掲載いたします。

超電導材料の現状について

九州大学理学部 青峰 隆文

1. まえがき

超電導はユニークな現象であり、電気抵抗が零、磁束密度が零（完全反磁性）、磁束が飛び飛びの値をもつ等の性質を有する。また、二つの超電導体を弱く結合させると、ジョセフソン効果と呼ばれる効果が生じる。電気抵抗零のもとで、超電導の線に大きな電流が流せることや、同じく電気抵抗零のもとで超電導線に流れた電流が作る大きな磁界を利用し、電力システム、新エネルギー開発や新技術に応用することが研究されている。完全反磁性は磁気遮蔽に使える。ジョセフソン効果はエレクトロニクスへの応用が期待されている。微弱磁界測定や電圧標準等へのジョセフソン効果の応用はすでに実用化されている。

2. 超電導の起こる条件

超電導になる元素は28個ある。しかし、高圧を加えたり、薄膜にする等の特別なことをして超電導になる元素を加えると、合計45個の元素が超電導になる。合金や化合物で超電導になるものは多数あり、何千種類ある。これらの物質は温度、磁界、電流、電磁波の周波数のそれぞれの上限以下で、超電導を示す。

温度の上限（臨界温度） T_c は

$$T_c = 1.14 \Theta \exp[-1/N(0)V]$$

である。ここで、 Θ はデバイ温度、 $N(0)$ はフェルミ準位における単位エネルギーあたり

の電子の状態密度、 V は格子振動が介在した電子間相互作用である。この式より、 H_c 、 $N(0)$ 、 V が大きいほど、 T_c は高くなることがわかる。磁界の上限（臨界磁界）は温度が下がると、大きくなる。第1種超電導体と言われる超電導体（柔らかい、純粋な物質）の絶対零度における臨界磁界 H_c は

$$H_c \propto N(0)^{1/2} T_c$$

である。第2種超電導体と言われる超電導体（硬い、不純物が入った物質）の臨界磁界 H_{c2} は

$$H_{c2} \propto \rho_n N(0) T_c$$

である。ここで、 ρ_n は正常状態の抵抗率である。電流に対する上限（臨界電流） I_c は第1種超電導体の半径 R の棒状試料では

$$I_c = 2\pi R H_c \quad (\text{MKSA 単位系})$$

である。第2種超電導体では、通常、 I_c は試料中に含まれる欠陥（ピン止め中心）によるピン止め力によって I_c は決まる。第2種超電導体の H_{c2} 、 I_c は第1種超電導体の H_c 、 I_c に比べそれぞれ大きいので、超電導の応用には、殆ど第2種超電導体が用いられる。電磁波の周波数に対する上限 ν_c は

$$\nu_c = 3.5 k_B T_c / h$$

と書ける。ここで、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数である。

以上の式は超電導の起こる条件をより広くするためにはどうしたらよいかに対する指針を与えるものである。

3. 超電導材料

超電導材料として、また、興味ある超電導物質にどんなものがあるかについて以下述べる。超電導の応用を考えると、 T_c が高い、 H_c 、 H_{c2} が大きい、 I_c の大きい材料、また、安定な材料、加工性の良い材料が望ましい。

3.1. 元素

元素の中から Tc の高いものを選ぶと、Nb や Pb がある。Nb は一番 Tc が高く 9.2 K である。天然に存在するもので二番目に Tc が高いものが Pb で、Tc は 7.2 K である。Nb は硬く、耐久性があり、機械的強度がある。また、室温と 4.2 K の間の熱サイクルに耐える。Nb の利用は弱磁界測定用や計算機素子としてのジョセフソン素子や送電線ケーブル用の線材、磁気遮蔽用の材料として有望である。Pb は柔らかく、取り扱い易いが湿気、薬品に耐えなく、また、機械的強度が弱く、室温と 4.2 K の間の温度サイクルに対して耐えない欠点をもっている。このため、Pb は現在、研究用ジョセフソン素子として使われている。

3.2 合金

Pb 元素は前述のような欠点をもっているが、In や Bi を入れた合金では改善される。Pb-In 合金の T_C は約 7 K で、Pb-Bi 合金の T_C は約 7 ~ 8.7 K である。Pb 単体に比べ、湿気、薬品や熱サイクルにより耐え、機械的強度も増す。したがって、実用ジョセフソン素子としての可能性を残すが、熱サイクルを繰り返すと、ヒロックと呼ばれる突起ができる。

超電導マグネットの線材として、Nb-Zr 合金が以前使われていたが、現在 Nb-Ti 合金が使われている。Nb-Zr 合金は Nb-Ti 合金に比べ、強磁界特性と加工性が劣るため使われなくなった。Nb-Ti 合金において Ti 濃度が 50 ~ 75 at. % で T_C は約 10 K、4.2 K における H_{C2} は 110 kG である。現在、もっと H_{C2} や I_C を高めるため、第 3 元素の Ta、Zr、Si を入れる研究が行われている。この Nb-Ti 合金は強加工と熱処理によって I_C が大きくなることが知られ、ピン止め中心は T_C がマトリックスの β 相より低い α 相であると言われている。

3.3 化合物

3.3.1 A 15 型

T_C 、 H_{C2} 、 I_C の大きい化合物として、A 15 型の結晶構造の化合物をあげることができる。A 15 型は A 原子と B 原子が 3 対 1 に図 1 のように結合している。

この結晶構造の特徴的なことは、A 原子が一次元的に並んでいて、A 原子の並びが互いに直交していることがある。A 15 型化合物のうち、超電導であることが知られている化合物は 53 個ある。これらの中で T_C 、 H_{C2} が高いものを表 1 に示した。

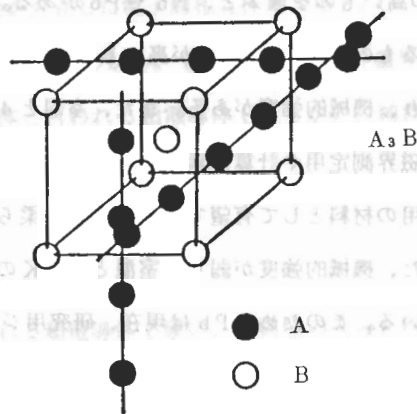


図1 A 15 型結晶構造

表1 主な超電導A 15 型化合物の T_C と H_{C2}

	T_C [K]	H_{C2} (4.2K) [kG]
$Nb_3 Sn$	18.0	225
$V_3 Ga$	15.8	220
$Nb_3 Ge$	23.6	370
$Nb_3 Al$	18.9	295
$Nb_3 Ga$	20.3	335
$Nb_3 (Al, Ge)$	21.0	410

$Nb_3 Ge$ は、現在知られている超電導物質の中で最高の T_C をもっている。表1の化合物の中で、 $Nb_3 Ge$ と $Nb_3 Ga$ は平衡状態では存在しない準安定な相である。このような準安定な相を作るには、化学気相蒸着法、スパッタ法や急冷方法が用いられている。これらの化合物の T_C が高いのは、一次元的に並んだA原子間の間隔が狭くなり、 $N(0)$ が高くなったためであると言われている。 H_{C2} が大きい理由は $N(0)$ と T_C が高いからである。また、これらの化合物で I_C を決めているピン止め中心は結晶粒界である。 $Nb_3 Sn$ や $V_3 Ga$ は実用超電導線材として使われている。A15型化合物では、不純物が入ったり、A原子があるべき位置にA原子がなくなると、 T_C が下がり、また、 H_{C2} も小さくなる。A15型化合物に銻を加えたり、中性子を照射すると、 T_C や H_{C2} が低下する。

3.3.2 B 1 型 (NaCl 型)

B 1 型の結晶構造はA原子とB原子が1対1に結合し、図2のように並ぶ。

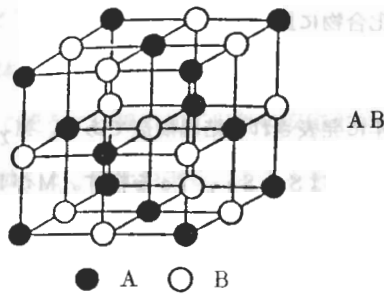


図2 B1型結晶構造

この結晶構造をもつ化合物で超電導になるものは、26個知られている。NbNは T_C が高く、17.3 Kあり、ジョセフソン素子の実用材料として研究が進められている。NbNのNの代わりに1部Cで置き換えると、更に T_C が高くなり、Cが0.15%で $T_C = 17.8$ Kとなる。MoNは理論的予想で25~30 Kに T_C があるとされ、現在盛んに試料作成が試みられている。この結晶構造のMoNは作ることがなかなか困難で、たとえてきても、今のところ T_C は約12 Kでとても理論の予想する T_C まで達していない。

3.3.3 ラベス相

ラベス相で超電導を示す化合物は合計75個ある。ラベス相には3種類の結晶構造が知られていて、 T_C が高いのはC15型である。C15型は図3に示す結晶構造をもつ。

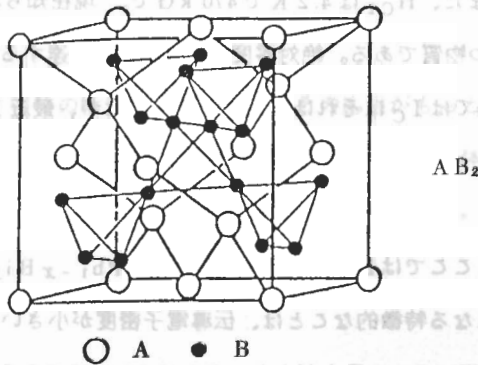


図3 C15型結晶構造

C15型化合物で興味があるのはVとHfの化合物で、特にその中でHfの代わりに1部ZrやNbで置き換えたものである。 T_C は10 Kで、 H_{C2} は200~250 kGである。歪を加えても、中性子を照射しても、 H_{C2} は減少せず、また熱サイクルにも耐える。これらの化合

物は、特に脆い A 15 型化合物に比べ、加工性も良い。

3.3.4 シェブレル型

シェブレル型は 1971 年に発表された結晶構造であり、 $M_x Mo_6 X_8$ 型の化合物である。ここで、M は金属元素で、X は S、Se、Te を指す。M が Pb、X が S の場合の結晶構造を図 4 に示す。

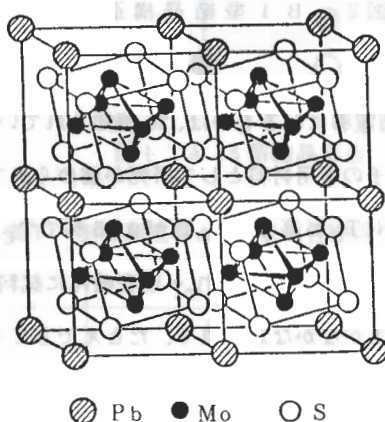


図4 $PbMo_6 S_8$ の構造

この型の結晶構造は Mo と S のクラスタが特徴的である。M が Pb や Sn の場合、 T_C は 14 ~ 15 K と高く、また、 H_{C2} は 4.2 K で 470 kG で、現在知られている超電導物質の中で最高の H_{C2} をもつ物質である。絶対零度では 600 kG に達するであろうと言われている。以前の試料作成法では I_C はそれほど大きくなかったが、最近 I_C もかなり大きくなって来た。

3.3.5 酸化物

酸化物として、ここでは $Li_x Ti_{3-x} O_4$ と $BaPb_{1-x} Bi_x O_3$ の 2 種を取り上げる。酸化物で超電導になる特徴的なことは、伝導電子密度が小さいことである。 $Li_x Ti_{3-x} O_4$ では $x = 1$ 附近に T_C の最大があり、それは 13.7 K である。 $BaPb_{1-x} Bi_x O_3$ は $x = 0.25$ 附近で T_C が高く、約 12 K をもつ。今まで紹介した T_C が高い化合物は遷移金属が入っていたが、 $BaPb_{1-x} Bi_x O_3$ は遷移金属を含まないで T_C が高い物質であり、空气中で 1000 °C にしても安定である。

4. 超電導線材とジョセフソン素子

超電導線材として、超電導体がむくのまま実用になることは殆どなく、何らかの加工が必要である。超電導線材として使うには線引加工以外に安定化が必要である。磁束が超電導体中で熱的や磁氣的擾乱で動くと、電圧が生じ、エネルギーがジュール熱となって消費され、超電導の温度が上昇し、 I_C が低下する。すると磁束が更に超電導体内部に入って来る。このような過程が進み、ついには試料全体に磁束が入り、超電導が破れる。この現象を抑える（安定化）には、磁束の動く速度を遅くし、また、熱伝導を良くするため、銅で超電導体を短絡する方法と磁気エネルギーを小さくするため、線を細くする方法がある。

A 15型化合物は、前述のように高 T_C 、高 H_{C2} 、高 I_C をもつが、脆いため細い線を作ることは非常に困難である。そこで、いろいろな工夫が凝され、実用線材が得られている。A15型化合物で実用線材化されたのは、すでに述べたように Nb_3Sn や V_3Ga であるが、超電導の性能がより良い Nb_3Ga 、 Nb_3Al 、 Nb_3Ge の線材化の研究が現在進められている。

ジョセフソン素子は弱い結合部分をいかに作るかがポイントである。弱い部分には、例えば厚さ数 10 \AA の絶縁層や $1 \mu\text{m}$ 以下の細い超電導体のくびれが用いられている。ジョセフソン素子として性能の良い材料ばかりでなく、加工性や熱サイクルに耐える材料が望ましい。

5. むすび

超電導は述べたように、独特の性質をもっており、その応用がもっと盛んになるためには、材料の研究の一層の進展が望まれる。特に、室温でなくても、液体窒素（77 K）で超電導になる材料が発見されれば、その応用は飛躍的に増大するだろう。

蛍光 HPLC 用試薬の開発とその生体成分分析への応用

九州大学薬学部 大倉 洋甫

1. はじめに

生体物質の分析においては必然的に高選択的かつ高感度な分析法が要求される。この理由から我々は蛍光分析の高感性に着目し、被測定物質に選択的な蛍光試薬、特に HPLC と組み合わせて使用できる蛍光誘導体化試薬の開発を基盤として生体物質の超微量分析の研究を行っている。ここでは我々が開発した試薬のうち、アミノ基あるいはチオール基とカルボニル、 α -ジケトあるいは α -ケトール基との縮合反応を基本とする高感度な蛍光試薬の開発と酵素を含む生体物質あるいは投与薬物の測定への応用について述べる。

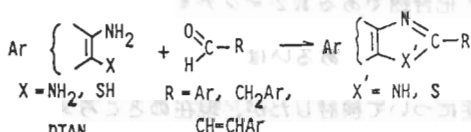
2. 芳香族アルデヒドの試薬

芳香族アルデヒドの分析を利用すると、これに導き得る多くの物質や酵素活性の測定が可能となる。隣接炭素上にチオール基またはアミノ基を配した芳香族アミンがアルデヒドと反応して環化し、特にアルデヒドが芳香環と共役した物質の場合に高蛍光性のアゾール誘導体を与えること (Scheme 1) を知り、1,2-ジアミノナフタレン・硫酸塩 (DAN)¹⁾、2,2-ジチオビス(1-アミノナフタレン) (DTAN)²⁾ 及び 1,2-ジアミノ-4,5-ジメトキシベンゼン・モノ塩酸塩 (DDB)³⁾ (Chart 1) を見出した。

DAN はいくつかの生体物質の分析に応用されたが、これが carcinogenic suspected であることが分かり、以後使用しないことにした。

DTAN は芳香族アルデヒドと還元剤 (トリブチルホスフィン) の存在下に極めて特異的に反応し、反応生成物は HPLC で単一成分 (2-置換ナフト [1,2-d] チアゾール誘導体) ピークを与える。従って、チラミンを酵素基質とし、生成するオクトパミンを過ヨウ素酸酸化して p-ヒドロキシベンズアルデヒドとし、DTAN で蛍光誘導体化して HPLC を行うことにより、極めて低活性のラット血清及び副腎髄質ならびにヒト血清のドーパミン β -ヒドロキシラーゼ^{4,5)} の測定が可能である。さらに、モノアミンオキシダーゼ (MAO) A の基質として p-スルファモイルベンジルアミンを見出した⁶⁾。これと MAO

Bの基質であるベンジルアミンを用いて、ラット脳ミトコンドリア中のMAO A及びMAO Bにより生成するp-スルファモイルベンズアルデヒド及びベンズアルデヒドをDTANにより誘導体化してHPLCに附すMAO測定法を開発した⁷⁾。この測定法は向精神薬としてのMAO阻害剤の開発研究におけるMAO阻害作用をスクリーニングするのに応用できる。また、カテコール-O-メチルトランスフェラーゼ (COMT) の活性測定を、基質に3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用い、酵素反応の結果生成するパニリン及びイソパニリンをDTAN誘導体としてHPLCに附すことにより行った⁸⁾。この方法により肝などのCOMT活性の測定を極微量の試料で実施できるが、極めて低活性の赤血球COMTを測定するには感度が不十分である。超高感度のCOMT蛍光基質として2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)ナフト[1,2-d]チアゾール (DNT; Chart 1) を見出し、ラジオアイソトープを用いない赤血球COMTの蛍光HPLC測定を可能とした⁹⁾。



Scheme 1

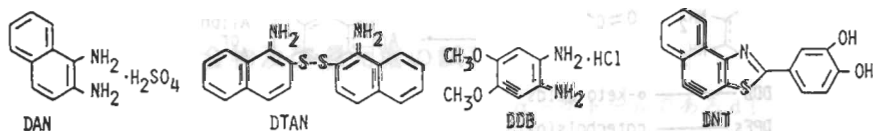


Chart 1

DDBは芳香族アルデヒドのみでなく芳香性脂肪族アルデヒドとも反応する。筋疾患治療薬あるいは免疫調整剤として検討されているプロテアーゼ阻害剤のベスタチン(ジペプチド; (2S, 3R)-3-アミノ-2-ヒドロキシ-4-フェニルブタノイル-S-Leu)は過ヨウ素酸酸化によりフェニルアセトアルデヒドに誘導し得るので、このアルデヒドをDDBと反応させることによる血清中のベスタチンの蛍光HPLCを開発した¹⁰⁾。ベスタチンの活性代謝物のp-ヒドロキシベスタチン、両因性オピオイドペプチドのメチオニン-エンケファリン及びロイシン-エンケファリンなどのチロシン含有ペプチドはReim-

er-Tiemann 反応によりホルミル化でき、DDB 誘導体としたのち蛍光 HPLC に附することが出来る¹¹⁾。

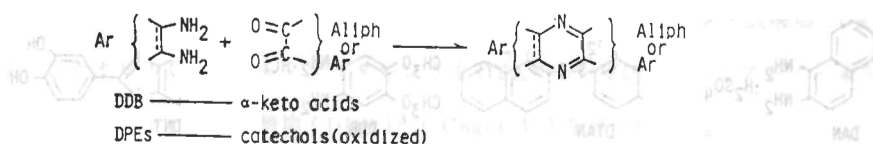
「発光をともなう OAM を検出する」の章

3. 1,2-ジケトン (α-ケト酸、デヒドロアスコルビン酸、シアール酸、カテコールアミン) の試薬

DDB は芳香族アルデヒドの場合とは異なる条件下に生体 α-ケト酸¹²⁾ やデヒドロアスコルビン酸 (1,2-ジケトン)¹³⁾ と選択的に反応し (Scheme 2)、それぞれ単一成分の蛍光誘導体を与えるので、これらの血清及び尿中濃度の高感度蛍光 HPLC に適用された^{14, 15)}。

また、上記とは異なる条件下で DDB はシアール酸とも選択的に反応し、血清中の N-アセチルノイラミン酸及び N-グリコリルノイラミン酸の蛍光 HPLC に応用できる¹⁶⁾。

芳香性二重結合を持たない 1,2-ジアミノ化合物である 1,2-ジアミノ-1,2-ジアリル化合物 (アリルとして種々の置換基を配したフェニルあるいは 2-ピリジル; Chart 2) を合成し、カテコール化合物との蛍光反応性について検討したが、現在のところメゾ-1,2-ジフェニルエチレンジアミン (DPE) が最も合成し易く、強い蛍光を与える。この物質は酸化剤 (フェリシアン化カリウム) 存在下にカテコールと中性で常温付近でも反応し



Scheme 2

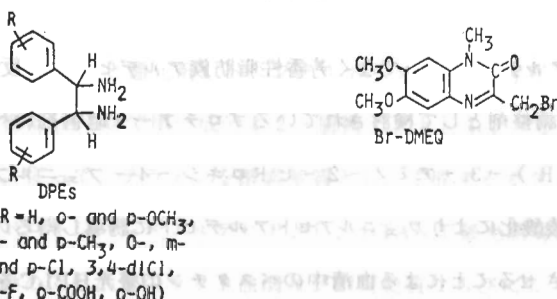


Chart 2

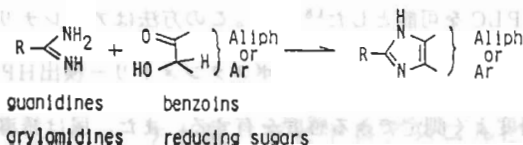
(Scheme 2)¹⁷⁾、HPLCで各物質は単一ピークを与える。これにより血清及び尿中カテコールアミンの蛍光HPLCを可能とした^{18,19)}。この方法はアドレナリン、ノルアドレナリンのみならず、従来の蛍光HPLCあるいはボルタンメトリー検出HPLCで測定が困難な血清ドーパミンも精度よく測定できる感度を有する。また、尿は誘導体化のみで前処理を必要としない。これはDPEがカテコールに極めて選択的であることを示す。この方法はまた生理基質を用いる生体試料のドーパ脱炭酸酵素(芳香族アミノ酸脱炭酸酵素;ドーパミン生成)²⁰⁾やフェニルエタノールアミン-N-メチルトランスフェラーゼ(アドレナリン生成)²¹⁾の活性測定に活用できる。

4. カルボン酸の試薬

3.で述べたDDBと α -ケト酸との反応によって生成する蛍光物質はキノキサリノン誘導体であり、これが極めて強い蛍光を発することを知り、新しい型の蛍光団として6,7-ジメトキシ-1-メチル-2(1H)-キノキサリノンを見出した。この3位にブロムメチル基を配したBr-DMEQ(Chart 2)がカルボン酸の蛍光試薬として開発された^{22,23)}。この試薬で血清遊離脂肪酸10種の蛍光HPLCを行った²⁴⁾。この方法により従来低濃度のため測定が困難であった血清中ラウリン酸、ミリストレイン酸、リノレイン酸などの測定も微量試料(5 μ l)で容易に行える。

5. グアニジノ化合物及び還元糖の試薬

1,2-ジケトン的一方のカルボニル基を還元した α -ケトールであるd1-ベンゾイン類はアミジンのアミノ誘導体であるモノ置換グアニジノ化合物と反応して高蛍光性のイミダゾール誘導体となることを見出した。逆に α -ケトールである還元糖は芳香族アミジン類と反応して同様に蛍光性誘導体となることを知った(Scheme 3)。モノ置換グアニジノ化合物と反応するベンゾイン誘導体として、ベンゾインの2つのベンゼン環に種々の置換基を導入した物質(Chart 3)を合成して試用したところ、置換基を持たないベンゾインがモノ置換グアニジノ化合物に対して最も強い蛍光を与えることを知った²⁵⁻²⁷⁾。この反応は尿毒症起因物質と考えられているもののうち低分子量のもの、すなわち臨床的に最も重要なメチルグアニジン、グアニジノコハク酸、タウロシアミンを含む生体モノ置換グアニジノ化合物の血清及び尿中濃度の高感度測定におけるプレカラム蛍光誘導体化HPLC



Scheme 3

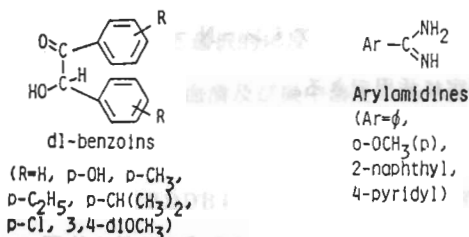


Chart 3

LCに用いられた^{28、29})。この反応では各グアニジノ化合物は単一蛍光性成分(2-置換アミノ-4.5-ジフェニルイミダゾール)のピークをクロマトグラムで与えるので、プレカラム蛍光誘導体化HPLCによるアルギニン含有ペプチド、すなわちアンギオテンシンI、II及びIII、並びにタフトシン、サブスタンスP及び黄体化ホルモン-放出ホルモンなどのプレカラム蛍光誘導体化HPLCにも応用された³⁰)。プロテアーゼ阻害剤であるロイペプチン(アセチル-Leu-Leu-アルギナール)は筋疾患治療薬として研究されているペプチドである。この物質はアルギナールのアルデヒド基とグアニジノ基がシッフ塩基を形成しているためベンゾインと反応しないが、水素化ホウ酸ナトリウムで還元してロイペチノール(アセチル-Leu-Leu-アルギノール)とするとベンゾインと反応して単一ピークをクロマトグラムに与える。これを利用して血清及び筋肉中のロイペプチンをモニターするためのプレカラム蛍光誘導体化HPLCを確立した³¹)。

ベンゾインとグアニジノ化合物との反応はポストカラム蛍光誘導体化HPLCにも利用することができる。この場合ジ置換グアニジノ化合物のクレアチン及びその環化体クレアチニンも測定することができる。これはこれらのジ置換グアニジノ化合物が誘導体化の反応条件によってグアニジンに一部分解するためと考えられる。これを利用して、生体グアニジノ化合物多数をイオン交換HPLCで分離・蛍光検出する自動分析装置を完成させた³²)。

還元糖と選択的に反応するアミノ化合物として各種芳香族アミン (Chart 3) を合成した。このうち *p*-メトキシベンズアミンが最も強い蛍光を与え、ついでベンズアミンが強い蛍光を与える³³⁾。この反応は従来糖の蛍光HPLCに用いられている反応中で最も迅速 (2~3分、100℃) であるという利点を有しており、還元糖のポストカラム蛍光誘導体化HPLCに好都合である。既に血清及び尿中のエリスロース、ラムノース、フコース、キシロース、フルクトース、グルコース及びマンノヘプトロースのHPLC分離検出への適用例が示されている³⁴⁾。

6. おわりに

我々が開発した蛍光試薬とそのHPLCへの適用を生体試料への応用を例に概説した。ここに述べた試薬の一部は既に市販されているものもあり、先人あるいは同学の方々の開発した優れた試薬とともに実用されれば、演者の喜びこれに優るものはない。今後、HPLCのソフトとしての試薬の開発を、ハードのクロマトグラフ及び検出器の特性に合致させながらより高感度、高選択性を追求しながら進めていく考えである。

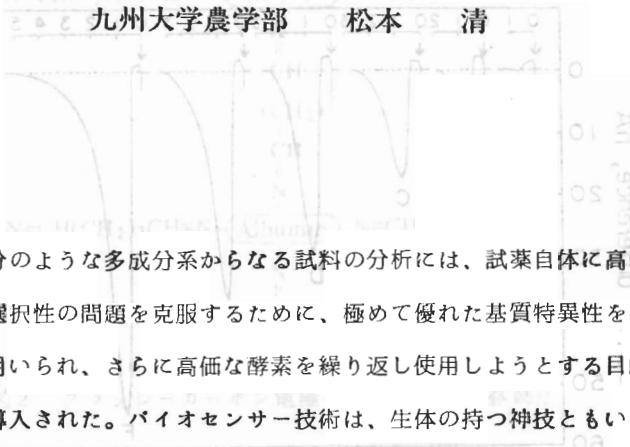
- 1) Y. Ohkura and K. Zaitzu: *Talanta*, **21**, 549 (1974).
- 2) Y. Ohkura, K. Ohtsubo, K. Zaitzu and K. Kohashi: *Anal. Chim. Acta*, **99**, 317 (1978).
- 3) M. Nakamura, M. Toda and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, **134**, 39 (1982).
- 4) H. Nohta, K. Ohtsubo, K. Zaitzu and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **227**, 415 (1985).
- 5) H. Nohta, M. Yamaguchi, K. Zaitzu and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **233**, 324 (1982).
- 6) H. Nohta, K. Zaitzu, Y. Tsuruta and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, **156**, 253 (1984).
- 7) H. Nohta, K. Zaitzu, Y. Tsuruta and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **280**, 343 (1983).
- 8) K. Zaitzu, Y. Okada, H. Nohta, K. Kohashi and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **211**, 129 (1981).
- 9) H. Nohta, S. Noma and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **308**, 93 (1984).
- 10) J. Ishida, M. Yamaguchi, M. Kai and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **305**, 381 (1984).
- 11) J. Ishida, M. Kai and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, in press (1985).
- 12) S. Hara, Y. Takemori, T. Iwata, M. Yamaguchi, M. Nakamura and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, **172**, 167 (1985).
- 13) T. Iwata, S. Hara, M. Yamaguchi, N. Nakamura and Y. Ohkura: *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3499 (1985).

- 14) S. Hara, Y. Takemori, M. Yamaguchi, M. Nakamura and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, in press (1985).
- 15) T. Iwata, M. Yamaguchi, S. Hara, M. Nakamura and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **344**, 351 (1985).
- 16) S. Hara, M. Yamaguchi, M. Nakamura and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, in press (1985).
- 17) H. Nohta, A. Mitsui and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, **165**, 171 (1984).
- 18) A. Mitsui, H. Nohta and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **344**, 61 (1985).
- 19) H. Nohta, A. Mitsui and Y. Ohkura: *Bunseki Kagaku*, **33**, E263 (1984).
- 20) M. Lee, H. Nohta and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, in press (1985).
- 21) M. Lee, H. Nohta, Y. Ohkura and B. Yoo: *J. Chromatogr.*, **348**, 407 (1985).
- 22) M. Yamaguchi, S. Hara, R. Matsunaga, M. Nakamura and Y. Ohkura: *Anal. Sci.*, **1**, 295 (1985).
- 23) M. Yamaguchi, R. Matsunaga, S. Hara, M. Nakamura and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, in press (1985).
- 24) M. Yamaguchi, R. Matsunaga, S. Hara, M. Nakamura and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, in press (1985).
- 25) Y. Ohkura and M. Kai: *Anal. Chim. Acta*, **106**, 89 (1979).
- 26) M. Kai, M. Yamaguchi and Y. Ohkura: *Anal. Chim. Acta*, **120**, 411 (1980).
- 27) M. Kai, T. Mimura, K. Kohashi and Y. Ohkura: *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1115 (1981).
- 28) M. Kai, T. Miyazaki, M. Yamaguchi and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **268**, 417 (1983).
- 29) M. Kai, T. Miyazaki and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **311**, 257 (1984).
- 30) M. Kai, T. Miyazaki, Y. Sakamoto and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **322**, 473 (1985).
- 31) M. Kai, T. Mimura, J. Ishida and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **345**, 259 (1985).
- 32) Y. Hung, M. Kai, H. Nohta and Y. Ohkura: *J. Chromatogr.*, **309**, 281 (1984).
- 33) M. Kai, K. Tamura, M. Yamaguchi and Y. Ohkura: *Anal. Sci.*, **1**, 59 (1985).
- 34) 田村和彦、甲斐雅亮、大倉洋甫；日本薬学会第105年会講演要旨集. p.400 (1985).

中央分析センター超微量分析研究会の第2回講演会が、松本清助教授（農学部）と小川禎一郎教授（総理工）を講師として迎え、昭和59年11月9日午後2時より薬学部第1講堂において開催されました。この講演要旨を以下に掲載いたします。

電流計測型酵素電極による食品成分の分析

九州大学農学部 松本 清

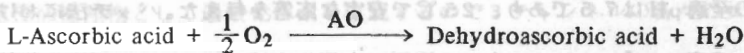


1. はじめに

食品・生体成分のような多成分系からなる試料の分析には、試薬自体に高い選択性が要求される。この選択性の問題を克服するために、極めて優れた基質特異性を有する酵素が分析試薬として用いられ、さらに高価な酵素を繰り返し使用しようとする目的から、酵素の固定化技術が導入された。バイオセンサー技術は、生体の持つ神技ともいえる分子識別能（特異性）を積極的に利用しようとするもので、食品のように多成分混合系で、かつその成分が動的平衡にある試料に対しては極めて有力な手段と言える。分子識別素子としては、酵素に限らず微生物、オルガネラ、組織、抗原、抗体等が用いられている。一方、分子識別素子によってもたらされた物理・化学的変化を検出するデバイスとしては、固体電極、イオン電極、ガス感応電極、半導体さらにはサーミスタ、フォトカウンター等が用いられている。¹⁾ 分子識別素子、固定化法、信号変換デバイスについては、多種多様の組合せが考えられるが、ここでは、電流計測型酵素電極についていくつかの例を記述する。

2. アスコルビン酸電極^{2,3)}

ascorbate oxidase (AO) は、次の反応を触媒する。



従って、酵素触媒反応によって消費される酸素をモニターすることによって、アスコルビ

ン酸 (AsA) の定量が可能である。そこで、AO を再生コラーゲン膜に固定化し、クラーク型酸素電極に装着し、アスコルビン酸電極を試作した。本電極の至適 pH は 6.5 であり、応答時間は 1 分間であった。また電極応答の直線範囲は $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ であり、約 3 週間は安定であった。本電極をフロー型セルに装着することによって、1 時間に 20 検体程度の分析が可能であった (図 1)。なお、本酵素電極の寿命を長くするため、酵素固定化時に還元型グルタチオンを膜内に共存させることにより、約 80 日に延長することができた。

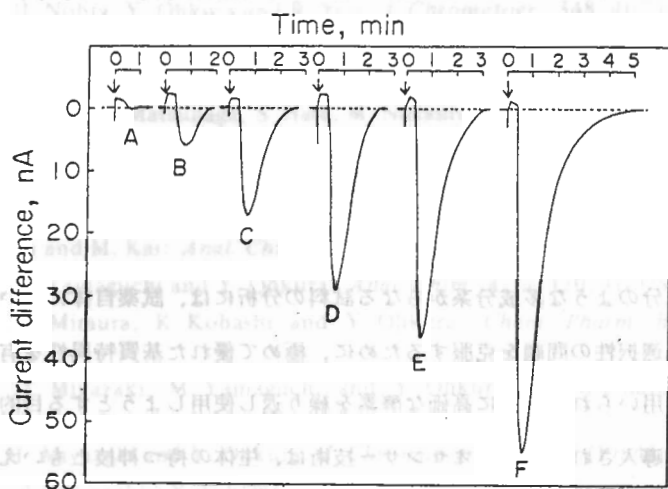


図 1. アスコルビン酸電極による典型的応答曲線 (フローセル)

AsA 濃度: A = blank、B = 0.4 mM、C = 1.0 mM、D = 1.6 mM、

E = 2.0 mM、F = 3.0 mM

3. 化学修飾型ラクトース電極⁴⁾

化学修飾型酵素電極は固体電極表面に酵素を化学的に固定し、触媒反応を効果的に行い、電極上の反応生成物 (電極活性物質) を定量的に検知しようとするもので、極めて簡単な電極構造で、感度も比較的高いのが特徴である。一例として、グラッシーカーボン電極表面に化学結合しうる官能基を導入し、 β -galactosidase、glucose oxidase の二酵素固定化系によるラクトース電極を試作した。電極表面の化学修飾法ならびに酵素固定化法を図 2 に示した。本電極の至適 pH は 7.5 であり、25°C で安定な応答を与えた。バッチ法における応答はラクトース濃度 $10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ の範囲で良好な直線を示した (試料注入後約 1.5 分後の応答値)。本電極をフローインジェクション分析法に適用したところ、ラクトース

初濃度 $10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ において直線関係が成立し、一時間に約 40 検体の分析が可能であった。

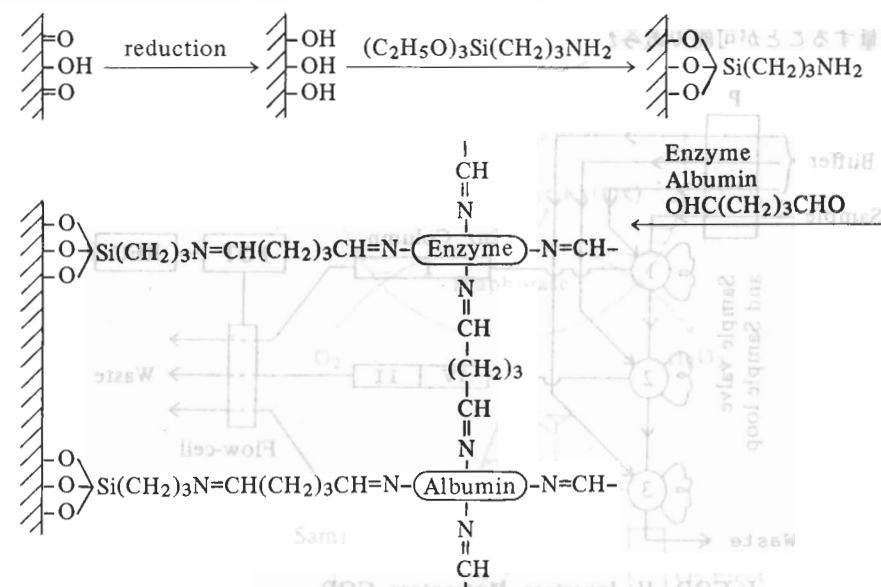
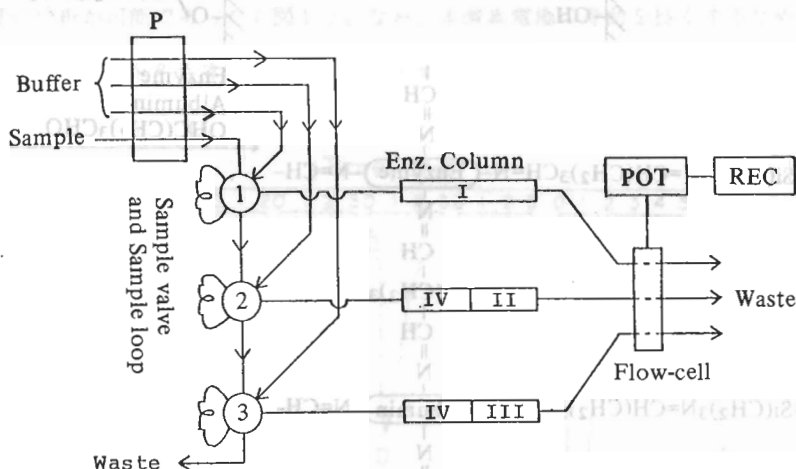


図2. グラッシーカーボン電極への酵素の化学修飾法

4. 三成分同時定量用電極システム⁵⁾

食品・生体試料は多種類の化学物質の混合系であり、その成分が時々刻々と変化する動的平衡にあるため、これらの多成分を同時に定量することが要求される。我々は食品中の糖成分の同時定量を目指し、マルチチャンネル型の白金電極フローセルと、固定化カラムとを用いる多成分同時計測装置を試作した。本システムのモデル系として、スクロース (Suc)、グルコース (Glu)、ラクトース (Lact) 三成分の同時定量を検討した。カラム担体として CNBr-Activated Sepharose を用い、Suc カラムに invertase、mutarotase、glucose oxidase の複合酵素、Glu カラムに glucose oxidase、Lact カラムに β -galactosidase、glucose oxidase の複合酵素をそれぞれ固定化した。それぞれの系は電極活性産物として過酸化水素を生成するので 3 チャンネルの各々のセルに流れる電流を多ペンレコーダーに同時に入力した (図3)。Suc カラム、Lact カラムはともに glucose oxidase を用いているため、試料中にグルコースが共存すると過酸化水素を生成す

るため、SucあるいはLactをそれぞれ単独に識別することができない。そこで、Sucカラム、Lactカラムには、さらにglucose oxidase及びcatalaseを固定化したプレカラムを装着した。この様なシステムにより、スクロース、グルコース、ラクトースを別々に識別し定量することが可能であった。



I: GOD, II: Invertase, Mutarotase, GOD
 III: β -Galactosidase, GOD, IV: GOD, Catalase

図3. マルチチャンネルシステムの流れ図

5. 酵素-補酵素同時固定化電極⁶⁾

補酵素NADの関与する dehydrogenase 系は現在まで多数報告されており、近年、酵素と補酵素NADの同時固定化が盛んに研究されている。我々は alcohol dehydrogenase (ADH) 系をモデルとして、CNBr-Activated Sepharoseゲル担体にヘキサメチレンジアミン (HMDA) とグルタルアルデヒド (GA) を交互に反応させ、担体の方にスパーサーを修飾させた後、ADHとNADあるいはNAD-Analog をシッフ塩基を介して共有結合させる固定化法を検討した。同時固定化ゲルの活性測定には diaphorase を用い図4の反応により消費される酸素を酸素電極でモニターすることにより行った。担体にスパーサーを導入する際に、GAの濃度及び化学的性状が同時固定化標品の活性に大きく影響することがわかった。即ち、GAを作用させる温度、pH、濃度及び反応時間によって、GA自身の重合度合が異なり、担体の表面に“不ぞろい”な長さのスパーサーが導入され、この“不ぞろいさ”が同時固定化標品の活性維持に必要であることが示唆された。さらに厳密に反

応条件を制御することにより、活性の高い標品の調製が可能になるものと思われる。

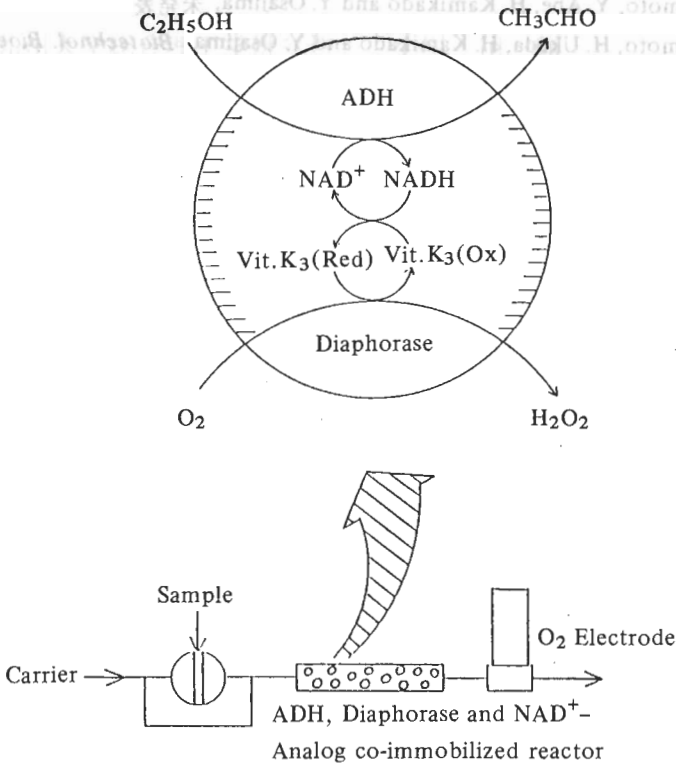


図4. 理想的なエタノール定量システム

6. おわりに

現在までに生体から分離されている酵素は既に2000種を越えており、理論的にはそのそれぞれについて酵素センサーの作成が可能である。しかしながら、このセンサーを生産現場での検定、管理分析用センサーとして発展、確立させるためには、固定化酵素の安定化など更なる進展が切望される。

文献

- 1) 鈴木周一編 *バイオセンサー* (1984) 講談社サイエンティフィック。
- 2) K. Matsumoto, K. Yamada and Y. Osajima, *Anal. Chem.*, **53**, 1974 (1981).
- 3) K. Matsumoto, M. Naotsuka, Y. Shirasaka, T. Nomura and Y. Osajima, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2749 (1982).

レーザー光イオン化による高感度分析

九州大学総合理工学研究科 小川 禎一郎

1 はじめに

明るく分解能のよいレーザーは機器分析の光源として最近よく使われるようになり、検出感度の飛躍的向上に寄与してきた。ppm、ppb から ppt (10^{-12}) の分析、さらには一個の原子の検出といった最近の発展はめざましいものである。

レーザーの特長を生かした分析化学的応用にはいろいろあり、それぞれ成果をあげているが、本稿では液相での有機分子の高感度分析に成功を収めてきたレーザー光イオン化法に焦点を絞り筆者の研究を中心に最近の進歩を紹介したい。¹⁾

2. 原理

この方法は試料にレーザー光を集光し、特定の分子に何光子かを吸収させイオン化し、生成したイオン種・電子を電気伝導度などの測定により検出・解析しようというものである。この方法は高感度でかつ装置が簡単であって、分析化学的応用にむいている。



たいていの分子は真空紫外光により一光子でイオン化できるが、強力な真空紫外光は得がたく、また得られたとしても溶媒分子までイオン化されかえって複雑になる。一方、可視・紫外のレーザーによれば2-3光子で多くの共役系化合物が選択的にイオン化できる。光を吸収する分子なら何にでも使える特長があり、蛍光法より対象が広い。

3. 液相における高感度分析

この方法により液相中の微量成分を定量するために試作された装置の全体図の例を図1に、試料セルの例を図2に示す。試料セル内に一對の電極を入れ、窒素レーザー光を電極間に集光する。電極には1000V位の電圧をかけておき、レーザーを照射したさい流れる微小電流信号を電圧に変換し、ボックスカー積分器により積算して測定する。レーザー出

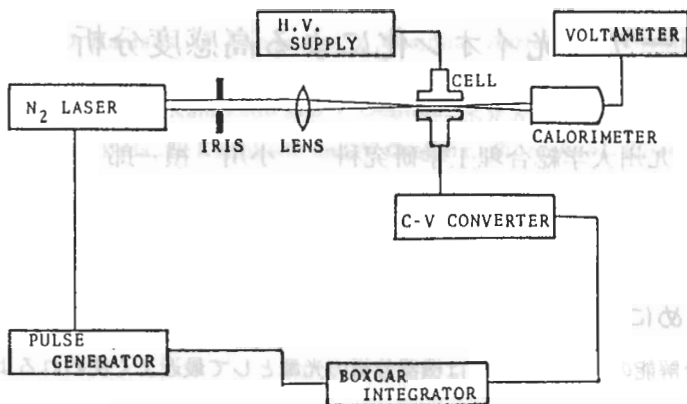


図1 レーザー多光子イオン化測定装置

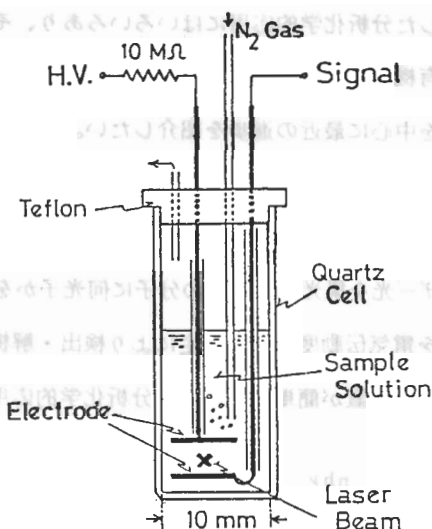


図2 試料セルの略図

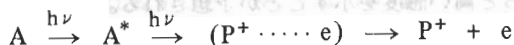
レーザーは図中×印位置に集光する

力は熱検出器で測定し変動を補正する。

図示したセルは標準の1cm蛍光セルの中に電極を入れたもので、二枚の電極の大きさや距離はいろいろかえて検出を行った。レーザーは図中×印を付けた位置に集光照射している。

脱ガスと攪拌のため窒素を吹込むようになっている。光照射直後にみられる速い成分と、少し遅れてあらわれる遅い成分の二つの成分がある。²⁾ 速い成分は光イオン化により生じた電子に、遅い成分は生じたイオン種に帰属できる。

この電流信号はレーザー強度が小さいときその二乗に比例しており、試料分子の二光子イオン化により生じたものと結論できる。電流信号の解析からこの二光子イオン化機構を次のように推定できる。



(P⁺... e) はいわゆる geminate ion pair の状態、すなわちイオンと電子は少し離れてはいるが独立でない状態を示している。この大部分は分離することなく再結合するが、一部が free の電子とイオンになる。

レーザー多光子イオン化法を微量芳香族分子の検出に応用し、いくつかの分子について検出限界を求めた。例を表1に示す。^{3,4)}

表1 レーザー多光子イオン化法による芳香族分子の検出限界

化合物	溶媒	検出限界 / ppb		
		イオン化	蛍光	音響
ピレン	H	0.006	0.0004	0.2
	M	4		
アントラセン	H	0.01	0.002	0.7
テトラフェン	H	0.3	0.08	0.4
1-クロロアントラセン	H	0.2		
9-ブロモアントラセン	H	0.3		
ベンゾフェノン	H	200		
	M	2000		
ヒドロキシナフタレン	M	50		
メチルナフトキノン	M	80		

H : hexane

M : methanol

この表によりレーザー多光子イオン化法は無極性溶媒中では光音響法より優れているが、蛍光量子収量の大きい分子については蛍光法より劣っていることがわかる。しかし、この方法は芳香族のハロゲン置換体やキノン類などの無蛍光性化合物にも適用できるのが強みである。

検出限界をよく調べてみると、検出限界とモル吸光係数とが相関関係のあることがわか

る。このことは基底状態から励起状態への最初の励起過程が全体の効率を大きく支配すること、つまり一たん励起状態になれば第二の光子の吸収の効率は分子による差があまりないことを示している。また、レーザーの波長を変え、その分子の吸収のピークでイオン化すれば、この方法はもっと高い感度を示すことが予想される。

4. 高速液体クロマトグラフとの結合

この方法は非常に高感度ではあるが、吸収スペクトルを基礎にしているだけに、選択性はあまり良くない。

この方法を液相での成分の分離に有力な高速液体クロマトグラフ法の検出器として用いれば高感度かつ高選択的な分析法となることが期待される。とくにレーザーは小さくしぼりこみやすいので、試料が微量であっても苦にならない。

高速液体クロマトグラフからの溶離液を小さなセルに導き、レーザーを集光して光イオン化信号を測定した。この方法により5pgのアントラセンや6pgのピレンを検出することができた。これは市販の紫外吸光型の検出器よりやや感度の良い値である。⁵⁾

レーザー多光子イオン化法による検出器の最大の雑音はレーザー出力の揺らぎである。そこで図3のようにレーザービームを二つにわけダブルビームとして測定すると、レーザー

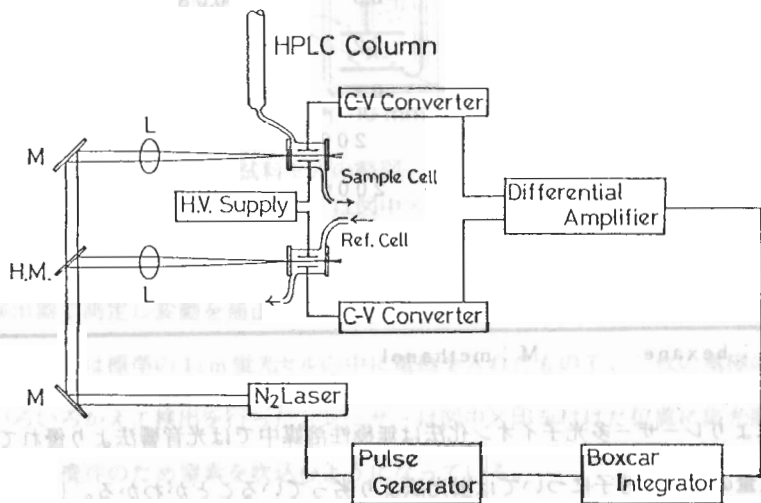


図3 レーザー多光子イオン化法の高速度液体クロマトグラフ検出器への応用
ダブルビーム方式の装置
M：鏡 H.M.：ハーフ鏡 L：レンズ

一の出力変動が打ち消され感度を上げることができる。このさい参照セルには純溶媒を流す。パルス発振器からのトリガーで全体のタイミングをとり、二つのセルからの信号の差を増幅して記録すればよい。

ビレンを例に検出感度を比較すると、表2のようになった。⁵⁾ 光イオン化法では蛍光法のようにセルの壁などからの散乱光が妨害にならないので試料が微量となると相対的により有利となる。これよりレーザー多光子イオン化法が高速液体クロマトグラフの検出器として大変有力であることがわかる。

表2 光イオン化高速液体クロマトグラフ検出器によるビレンの検出限界

検出法	励起波長	検出限界 / pg	
UV吸収	254	160	本法
蛍光(通常)	280	75	文献
(レーザー)	366	4	文献
一光子イオン化	160	20	文献
二光子イオン化			
(シングルビーム)	337	6	本法
(ダブルビーム)	337	2	本法

5. おわりに

多くの場合、レーザーを用いると通常法より感度および選択性がより優れた結果を得ることができる。しかしレーザーには高価で不安定という欠点がある。安定で使い安いレーザーを開発することが、機器分析において日常的にレーザーを利用する鍵であろう。

参考文献

- 1) 小川, 山田, 張, 吉田, 坂根, 旭硝子奨励会研究報告, 印刷中
- 2) S. Yamada, S. Yoshida, H. Kawazumi, T. Nagamura and T. Ogawa, *Chem. Phys. Lett.*, 印刷中
- 3) S. Yamada, A. Hino, K. Kano and T. Ogawa, *Anal. Chem.*, **55**, 1914 (1983).
- 4) S. Yamada, T. Ogawa, Zhang P., *Anal. Chim. Acta*, 投稿中
- 5) S. Yamada, A. Hino, and T. Ogawa, *Anal. Chim. Acta*, **156**, 273 (1984); *Bunseki Kagaku*, **33**, E37 (1984).

X線回折強度測定におよぼす多重回折の影響 II

九州大学理学部

副島 雄児・町田 光男・岡崎 篤

The Effect of Multiple Diffraction on X-ray Diffraction Intensity II

Yuji Soejima, Mitsuo Machida and Atsushi Okazaki

Faculty of Science, Kyushu University

§ 1. 目 的

前回(中央分析センター研究報告 第2号 p. 25)、4軸型X線自動回折計を用いた強度測定におよぼす多重回折の影響について報告した。その報告では、運動学的理論に基づいて多重回折強度の計算式¹⁾を導出し、それを用いて行ったホタル石(CaF_2)についての ψ -走査のシミュレーションの結果をCoppensの実験結果と比較して非常によい一致を見出した。しかしながら、BASICで書かれたプログラムを用いてのマイコンによるシミュレーションは4~5日を要することもあり、計算の高速化をはかることが必要であることを指摘した。

計算時間の短縮には二つの方法が考えられる。第一の方法は計算スピードそのものの高速化であり、これはプログラムをFORTRANに翻訳すること、および大型の計算機を用いることによって達成される。現在この方法については準備中である。第二の方法は計算量を大幅に減らすことで、これは計算スピードはそのままでも実現できる。もちろん、この二つの方法の結合は計算時間を一層短縮することになるが、現在これについても計画中である。

ここでは、第二の方法について、計算方法の確立および実験との比較ができたので報告する。

§ 2. 計算量の減少

前回報告の計算方法では、まずある ψ または λ の値について、Ewald球に外接する立

方体の中のすべての逆格子点 (hkl) について、多重回折の幾何学的な条件を満足するか否かをチェックし、もし満足していれば構造因子 $|F|^2$ を計算し、 L_p 逆補正をして強度 I を求め、それから多重回折強度を計算した。強度計算のための計算量もかなり大きい
が、それに加えて上記の立方体中の逆格子点すべてについて幾何学的条件の判定を下すにも相当の時間を要する。例えば格子定数 5 \AA 程度の立方格子に対して $\text{MoK}\alpha$ (0.7093 \AA) を用いた場合、立方体中に含まれる逆格子点は $14 \times 14 \times 14$ ($=2744$) 個に達する。前回報告した CaF_2 の例では、格子定数 5.463 \AA で $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、 $\psi=0^\circ$ から 45° までの範囲を 0.05° の刻みで走査したので、計算の回数は全体で 300 万回以上におよんだことになる。もちろん、計算には 4~5 日を要した。

そこで、立方体内の逆格子点を走査すること、および強度を $|F|^2$ から求めることをやめ、4 軸型 X 線自動回折計で測定した強度をそのまま用いることにした。また多重回折に寄与する逆格子点の回折強度が弱い場合は、多重回折への影響が殆んどないと予想されるので、ここで用いる測定強度のデータとしては強い反射だけを用いることにする。従って、幾何学的条件を判定する逆格子点は少なくなり (多くても 300~500 個)、個々の逆格子点についての強度計算が不要になるので、計算時間は極端に短くなる。更にこの方法の特筆すべき利点は、構造の解かれていない試料 (すなわち計算から $|F|^2$ を求めることができない場合) についても、回折強度の測定さえ行えば、直ちに多重回折の影響のシミュレーションができることである。構造解析の場合はむしろこのケースが殆んどであると思われる。

ただし、この方法で懸念される問題点がいくつかある。例えば測定強度データから多重回折強度を計算するとき、多重回折をおこすときの L_p 補正を導入できないこと、測定強度データそのものに、すでに多重回折の影響が含まれているので、測定強度データそのものが厳密には本来の強度ではないこと、また強度データが強い反射に限られていることによるシミュレーションの不正確さが伴うことなどである。これらの点がどの程度シミュレーションに影響を与えるかということが問題になるが、§ 3 以降で見られるように、実際には、殆んど無視できることがわかった。多重回折そのものが本来非常に弱いので、上の問題点が殆んど無視できることはよく理解できる。

§ 3. Si

図 1 に Si 200 反射の ψ -走査の例を示す。(a) は従来の方法 ($|F|^2$ からの計算) を用いた計算、(b) は中央分析センター設置の CAD 4 型自動回折計での測定結果、(c) は § 2 で述べた新しい方法を用いた計算結果である。(b) の測定では、直径 0.2 mm の球形試料につい

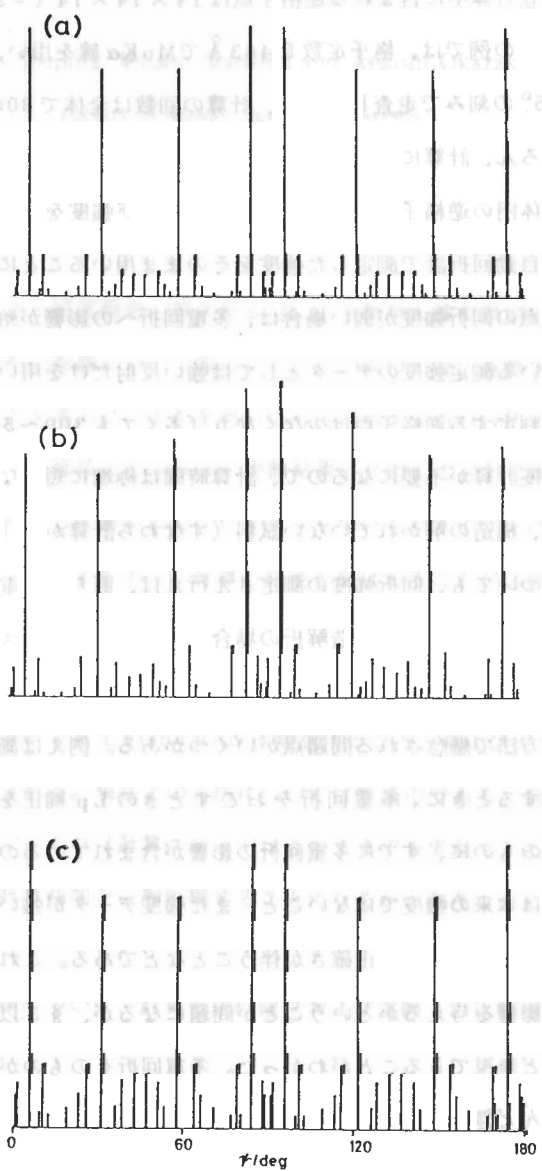


図 1

て、CuK α 特性X線を用いて $\psi = -100^\circ$ から $+100^\circ$ までの範囲を 0.025° の刻みで走査した。測定には約4日を要した。図では、試料が立方晶系であることを反映して、 45° おきに対称なパターンがみえており測定が正しく行われていることを示している。いくつかの等価な多重回折の強度が若干異なるのは、試料での吸収の影響のためであると思われる。計算は(a)、(c)とも ψ の刻み 0.05° 、反射率 $r = 1\%$ で行った。どちらも測定結果を非常によく再現している。(a)は計算に約10日を要した。(c)は測定強度データのうち強い反射35個を用いて計算し、所要時間は約15時間で、(a)の約 $1/16$ であった。この結果から、強度データに基いたシミュレーションでも殆んど問題なく測定結果を正確に再現できることがわかった。

ψ -走査は、観測する逆格子点の逆格子ベクトルを軸として結晶を回転させる方法で、一般には、この軸は4軸型回折計のどの回転軸にも一致していない。すなわち、結晶を実在しない架空の軸を中心に回転させることになり、この回転は ω 、 ϕ 、 κ 軸の組み合わせで表現される。従って、 ψ -走査には回折計の高い機械的精度が要求される。上述のSiの例で、室温でのCAD4型回折計の機械的精度の高さは確認できたので、次に低温での測定を試みた。低温アタッチメントはCAD4型回折計専用のもを用いた。冷媒は液体窒素でガス吹き付け型である。100Lの液体窒素デュワーが用意されているので、通常の測定では2日以上、冷媒の供給を心配する必要はない。試料温度は、温度コントローラーのデジタルスイッチの設定により、室温付近から100K程度までの任意の温度でコントロールできる。また設定値を50K変えた場合でも、すばやく、オーバーシュートなしに温度を変えることができる。

測定は210, 200, 190 Kの3点で行った。各温度で試料のセンターリングをチェックし、UBマトリックスを決定した。各温度での ψ -走査の結果は、室温での測定結果と全く同様で、低温でも、何の問題もなく測定が可能であることが実証された。

§ 4. Hypersthene (Mg_{1.29} Fe_{0.66} Na_{0.01} Mn_{0.01} Ti_{0.01} Al_{0.01} Si_{1.97} O₆)

この物質は空間群Pbcaに属し、組成式からも想像されるように構造はかなり複雑である。この構造から $|F|^2$ を計算する従来の方法では計算時間が大幅に増加するばかりか、プログラム自体が大きくなるので、この試料については最初から強度データに基いたシミ

900

0

60

90

180

0

図 2

10.0.0

0

60

90

180

Hyperstene (Mg, Fe, Ni, Mn, Ti, Al, Si)

(Oe)

図 3

シミュレーションを行った。900および10,0,0反射についての計算結果を図2, 図3に測定結果^{2),3)}(上が計算、下が測定)と比較して示す。どちらも測定結果をよく再現している。用いた強度データは中程度以上の強度をもつ206個である。少数の弱い多重回折がシミュレーションでは欠落しているが、これはデータを中程度以上の強度のものに限定したためであると思われる。

§ 5. むすび

§ 3, 4の例でみられるように、実際の測定強度データを用いての多重回折のシミュレーションでも信頼度高く測定を再現できることがわかった。しかもこの方法では計算時間を大幅に短縮することができる。§ 1で述べたように、この方法と計算の高速化とを結合させれば計算時間は更に大幅に短縮され、例えば強度測定が終ったところで、直ちにそれらの一部または全部について比較的短時間(例えば夜間にとか)で、シミュレーションを行うことが可能となる。通常強度測定では、すべての反射が $\psi = 0^\circ$ の状態では測定されているので、多重回折の有無のチェックのためのシミュレーションは $\psi = 0^\circ$ を中心に ψ の狭い範囲で十分である。多重回折が認められた反射については、そのシミュレーションの結果を測定強度の補正に利用するか、あるいは多重回折のおこらない ψ の角度で測定をやり直すことにより、この計算は強度測定の精密化に大いに役立つと思われる。これらの一連の作業システムをプログラミングして、CAD4型回折計のソフトウェアに導入すれば、強度測定から強度の精密化までをオートマチックに処理できることになり、利用価値は大きいと思われる。現在、このシステムの導入について計画をすすめている。

参考文献

- 1) Soejima, Y., Okazaki, A. and Matsumoto, T. (1985). *Acta Cryst.*, **A41**, 128-133.
- 2) Sasaki, S. and Matsumoto, T. (1977). *Proc. Japan Acad.*, **5513**, 84-89.
- 3) 松本崧生 鉱物学雑誌 (1983). **16**, 99-108.

歯科用セメントの有機酸水溶液中における侵食過程

九州大学歯学部 松家 茂樹・山根 正次

松家 洋子・山本 泰

Erosion Process of Dental Cements in Organic Acids Solutions

Shigeki Matsuya, Masaji Yamane, Yohko Matsuya and Yasushi Yamamoto

Faculty of Dentistry, Kyushu University

§ 1. 緒 言

歯科用セメントは、インレー、クラウン等の着着、あるいは歯質の欠損部の充填用として使用される。歯科用セメントは一般に粉体と液を組み合わせて市販されている。粉体は ZnO (MgO を含む)、あるいは F を多量に含むアルミノシリケートガラスであり、液は、ユージオール、リン酸、ポリアクリル酸 (または、イタコン酸、マレイン酸との共重合体) のいずれかである。粉と液を混合すると、どのセメントも約 10 分以内で凝結硬化する。

セメントは絶えず口腔内で使用されるため、耐侵食性が重要な性質の一つとなる。規格試験では、セメント硬化体を $37^{\circ}C$ の純水中に一定期間浸漬し、重量法によって溶出量を求めることにより耐侵食性を評価している。しかし、口腔内には、細菌の糖質代謝によって生成した有機酸や、飲料の摂取による有機酸、さらに唾液中の蛋白等が絶えず存在し、セメントの溶解性に影響すると考えられる。規格試験による各セメントの耐食性の評価が、実際の臨床での評価と必ずしも一致しないのは、以上のような点が一因と考えられる。歯科用セメントの溶解に関する研究は、ほとんどが純水中での測定であり、有機酸中での測定は数少ない¹⁻³⁾。そこで、本研究では、歯科用セメントのうち、高分子電解質を液成分としたポリカルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメントについて、有機酸水溶液中での侵食過程を検討した。

§ 2. 実験方法

表 1 に使用したセメントの組成および粉一液比 (P/L 比) を示す。所定の P/L 比で練和後、 $37^{\circ}C$ 、 $100\% R.H.$ で 1 時間硬化させ、円板状試料 ($10\text{mm}\phi \times 1\text{mm}^{\ell}$) を作製し

Table 1. Cements used in the study.

Cement	Polycarboxylate cement	Glass ionomer cement
Bland name	Carbolit 100 (G C Dent. Ind. Co.)	Fuji Ionomer Type I (G C Dent. Ind. Co.)
Composition		
Powder	ZnO 88.9wt% MgO 9.7wt%	Al 15.3wt%, Ca 6.25wt% Na 4.99wt%, F 25.9wt% Si(soluble) 6.55wt% SiO ₂ (insoluble) 40wt%
Liquid	Polyacrylic acid 6.80meq-COOH/g	6.69meq-COOH/g
P/L ratio	1.60g/1.0g	1.40g/1.0g

た。試料を0.01 M酢酸、乳酸、クエン酸(50 ml)に、静置下で1週間、または振とう下で1日浸漬(37°C)した。所定時間浸漬後、セメントを取り出して乾燥させ、表面および破面を走査電子顕微鏡(日立S-430)により観察した。一方、浸漬液中のZn、Mg、Ca、Al、Naを原子吸光光度計(島津AA-640)、Siを分光光度計(島津UV-120)、Fをイオン電極(オリオン、イオナライザー901)により分析した。また、セメントの粉、液および硬化体について、KBr法によりIRスペクトルを求めた(日立赤外分光光度計260-30)。

§ 3. 結果と考察

3-1. 硬化体の構造

図1に各セメントの粉、液および硬化体のIRスペクトルを示す。表1に示した組成からわかるように、ポリカルボキシレートセメント(PC)の主成分はMgOを含むZnOであり、グラスアイオノマーセメント(GI)の粉は、フッ素を含むアルミノシリケートガラスである。両セメント粉末のIRスペクトルには、PCの場合、ZnOによる 450 cm^{-1} をピークとする大きな吸収が観察され、GIでは、SiO₂骨格に起因する $1300\sim 850\text{ cm}^{-1}$ にわたる幅広い吸収が観察される。一方、液のスペクトルからは成分を決定することはできないが、 1700 cm^{-1} 付近に-COOH基に特有のC=O伸縮振動による大きな吸収が観察される。硬化体のスペクトルでは、PCの場合、C=O伸縮による吸収は消え、かわって 1580 cm^{-1} および 1410 cm^{-1} 付近にCOO⁻イオンの非対称伸縮および対称伸縮振動が現われる。またGIでも同様の吸収が観察されるが、未解離の-COOH基もかなり残存し

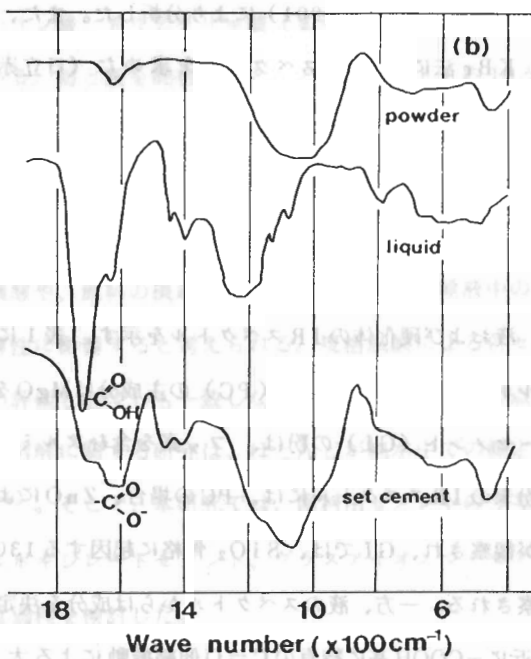
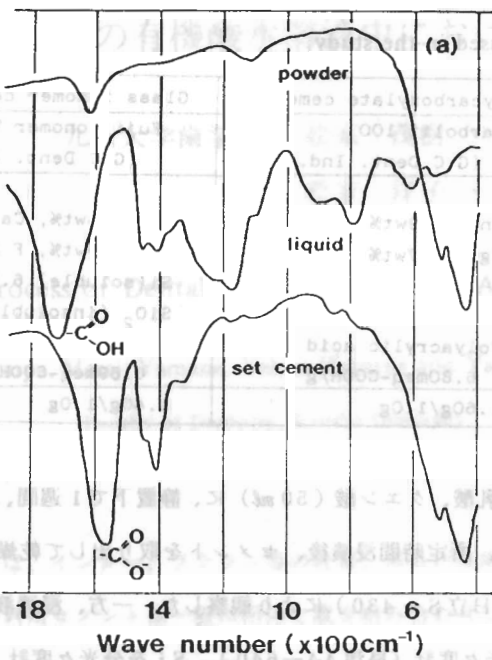


Fig. 1. IR spectra for the cements: (a) polycarboxylate cement (PC), (b) glass-ionomer cement (GI).

ていることがわかる。以上の結果とWilson et al. 4,5) の報告より、これらのセメントの凝結硬化はポリカルボン酸の $-COOH$ 基が粉末中の Zn^{2+} (PC)、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} (GI) と反応して、カルボキシル基同志が架橋され、ゲル化することに起因すると考えられる。カルボキシル基の反応率では、PCの方がGIよりも大きい。伊藤ら⁶⁾は、ポリアクリル酸水溶液に多価カチオンを添加した場合、 Al^{3+} は少量添加によりゲル化を起こさせることを報告している。したがって、GIセメントでは Al^{3+} の架橋によるゲル化が速やかに起こるため、未解離の $-COOH$ 基が糸まり状ポリアクリル酸内部に残存する割合が多くなるものと考えられる。

図-2は、硬化体破面の構造を示す。硬化体は、未反応粒子と反応生成物（ポリアクリル酸塩）マトリックスの二相構造となっている様子がよくわかる。

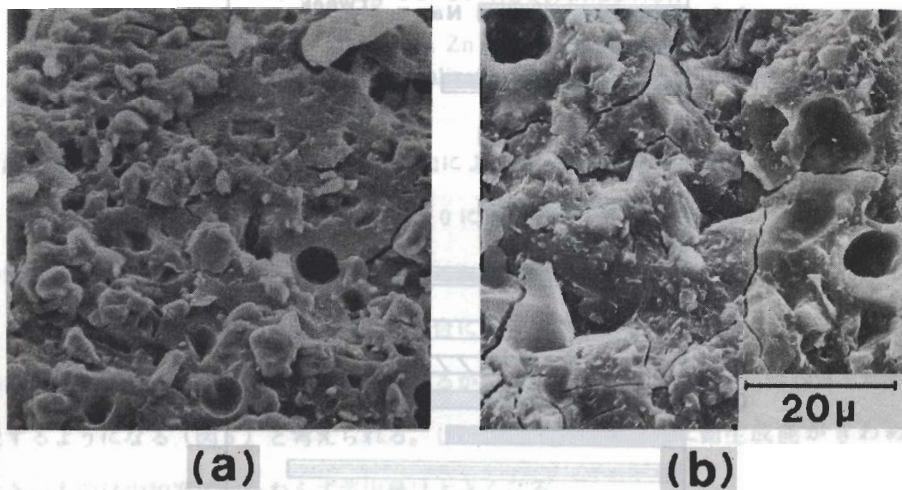


Fig. 2. Fractured surfaces of the set cements: (a) PC, (b) GI.

3-2. 硬化体の侵食過程

(i) 溶出量

図3, 4にPCおよびGIセメントからの各イオンの溶出量を示す。どのイオンも、酢酸、乳酸、クエン酸の順に溶出量が大きくなるのがわかる。これらの酸の酸解離定数および酸陰イオンとZn、Al、Ca等の錯体の生成定数はこの順に大きくなっている。すなわち、