

ISSN 0915-9916

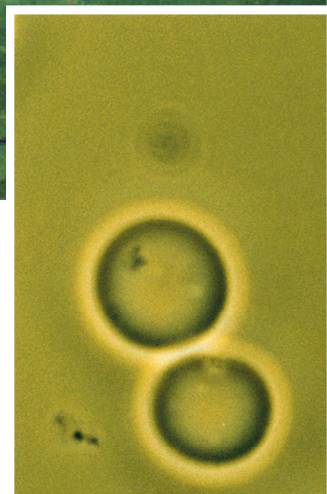


# Readout

HORIBA Technical Reports

April 1998 ■ No. 16

特集 医用計測システム



**HORIBA**

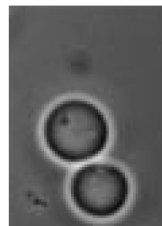
#### □ 表紙写真

撮影：松井秀雄氏（二科会写真部関西支部）

#### □ チアゾールオレンジで染色された網赤血球（大阪市立大学医学部臨床検査教室殿ご提供 本文7ページ参照）

若い赤血球は超生体染色により網状の人工塊が青く染め出されるため網赤血球 (reticulocyte) と呼ばれ、貧血の分類診断や経過観察に使われる重要な検査項目である。

ABX社は煩雑で精度に欠ける用手法に代わり、電気抵抗法と蛍光分析法とを組合せた完全自動網赤血球計測機能付血球計数装置 VEGA Retic を開発した。



#### □ 誌名について

誌名“**Readout**”（リーダアウト）には、「当社が創造・育成した技術を、広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。



# Readout No. 16

特集 医用計測システム

3	巻頭言：ポイント・オブ・ケア・テストングを目指して 国房俊彦
4 - 10	特集寄稿：血液細胞の光学電氣的自動分析 巽 典之／津田 泉／辻 義光／田窪孝行
11 - 15	特集論文：自動血球計数 CRP 測定装置 LC-270 山尾泰生／奥 成博／Henri CHAMPSEIX
16 - 18	製品紹介：New Product: Defining the Reticulocyte Analysis: The VEGA Retic
19 - 24	特集論文：全自動化学発光酵素免疫測定装置ルミノマスター 1000 澤田喜行／奥村知史／吉野秀俊／河野 猛
25 - 28	特集論文：超音波による海綿骨特性の測定 須崎琢而
30 - 36	一般寄稿：材料の課題解決に役立つ無機分析技術 玉置省三
37 - 41	一般論文：縞状鉄鉍層(BIF)のX線分析顕微鏡による測定 —地質学的意義と測定意義— 小出良幸／大石 誠
42-44	製品紹介：X線分析顕微鏡 XGT-2000W
45 - 56	一般寄稿：Material Analysis using the Emission Spectrometry I Analysis of Liquid Sample by ICP II Analysis of Material by Spark Emission III Glow Discharge Optical Emission Spectrometry Y. LANG / D. ARNIAUD / P. CHAPON / Ch. DERAED / O. ROGERIEUX
57 - 64	座談会：若手ホリバリアンたちが語る『デジタル時代の技術情報サービス』 浅見哲司／野村 聡／栗田芳彦／前野晃男／ 早川 昇／馬場健次／沢本昌順
65	知的所有権メモ
66 - 68	社外技術発表リスト

# Readout No. 16

## Feature **Medical Electronic System**

<b>3</b>	<b><i>Foreword: Point of Care Testing</i></b> Toshihiko KUNIFUSA
<b>4 - 10</b>	<b><i>Guest Article: Optoelectronic Analysis of Blood Cells</i></b> Noriyuki TATSUMI / Isumi TSUDA / Yoshimitsu TSUJI / Takayuki TAKUBO
<b>11 - 15</b>	<b><i>Feature Article: Automated Blood Cell Count and C-reactive Protein Measuring Instruments: LC-270</i></b> Yasuo YAMAOKA / Narihiro OKU / Henri CHAMPEIX
<b>16 - 18</b>	<b><i>New Product: Defining the Reticulocyte Analysis: The VEGA Retic</i></b>
<b>19 - 24</b>	<b><i>Feature Article: Fully Automated Chemiluminescent EIA System; LUMINOMASTER™ model LEIA-1000</i></b> Yoshiyuki SAWADA / Satoshi OKUMURA / Hidetoshi YOSHINO / Takeshi KONO
<b>25 - 28</b>	<b><i>Feature Article: Ultrasonic Measurement of Trabecular Bone Characteristics</i></b> Takuji SUZAKI
<b>30 - 36</b>	<b><i>Guest Article: A Review of Analytical Methods for Inorganic Materials</i></b> Shozo TAMAKI
<b>37 - 41</b>	<b><i>Selected Article: Analyses of Banded Iron Formation (BIF) using X-ray Analytical Microscope</i></b> Yoshiyuki KOIDE / Makoto OISHI
<b>42 - 44</b>	<b><i>New Product: X-Ray Analytical Microscope XGT-2000W</i></b>
<b>45 - 56</b>	<b><i>Guest Article: Material Analysis using the Emission Spectrometry</i></b> I Analysis of Liquid Sample by ICP II Analysis of Material by Spark Emission III Glow Discharge Optical Emission Spectrometry Y. LANG / D. ARNIAUD / P. CHAPON / Ch. DERAED / O. ROGERIEUX
<b>57 - 64</b>	<b><i>Free Talking: Technical Information Supply through Multimedia Devices</i></b> — Free talking by HORIBA younger staffs — Tetsuji ASAMI / Satoru NOMURA / Yoshihiko KURITA / Akio MAENO / Noboru HAYAKAWA / Kenji BAMBIA / Masayori SWAMOTO
<b>65</b>	<b><i>Patents:</i></b>
<b>66 - 68</b>	<b><i>Technical Reports List:</i></b>

## Foreword 巻頭言

# ポイント・オブ・ケア・テストングを目指して

## Point of Care Testing

1 1997年12月に地球温暖化防止京都会議(COP3)が開催され、人類を含めた全ての生物を取り巻く環境保全のために、様々な取組みが地球レベルで展開されています。目指すところは、今生きている私たちはもちろん、子々孫々に至るまで、みんなが健康で楽しく暮らすことができる環境を維持し、伝えることでしょう。

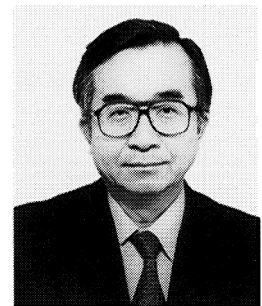
当社は1997年6月に環境に関する国際標準規格ISO-14001を取得しましたが、環境理念として「地球環境保全を最重要課題とし自然との調和をめざして技術の極限に挑む」を掲げて、すべての企業活動を進めております。その一つが、「エンジン排ガス計測システム」や「大気・水質分析機器」など各種の環境計測関連製品の提供を通して地球環境の保護・改善に貢献することであり、もう一つが、医用計測関連製品による健康の維持、増進に寄与することです。

当社の医療分野との係わりの歴史は古く、1945年の創業以来の主力製品であるpH計を始めとし、約30年前には肺機能ガス分析計(CO<sub>2</sub>計)を、1980年から90年にかけては血液電解質分析計と免疫測定装置が、さらに、現在は血球カウンタを本格的に開発・販売してきております。とくに、1997年6月にはフランスの血球カウンタメーカABX社がホリバグループの一員に加わり、血液検査分野での事業活動をグローバルな規模で展開しております。

現在、日本国内の医療を取り巻く財政・経営環境は厳しく、とくに医療費が1995年27兆円、昨年度は29兆円とますます拡大しており、政府による医療費抑制策が取られていることは皆様ご承知の通りです。このような環境下、医療用検査機器メーカの役割は、単に検査機器自体のコスト低減だけに着目するのではなく、患者・医師・検査・処置(手術・投薬)のループの中で、検査そのものの質、例えば、検査の有効性、検査時間の速さ、機器の現場での取扱い易さ、さらに最も重要な検査データの信頼性など、より質の高い検査機器の提供を通して真に医療分野で貢献していく事が重要と考えております。

当社は、この考え方に沿って、白血球分類、網赤血球計数など高度のテクノロジーを駆使したいわゆるハイエンド機器から、極めて操作性に優れた一般診療所向けのローエンド機器まで各種の血球カウンタを幅広く製品化しております。また、近年、医療現場からご要望の高い感染症マーカ(CRP)を測定する機能を付加した自動血球計数・CRP測定装置を世界で初めて製品化しました。さらに今後は、糖尿病などの生活習慣病や、骨粗鬆症に代表される老人病の予防・治療にお役に立てる検査機器の開発にも注力してまいります。

必要とする時に、必要な項目だけを、簡単にすばやく、なおかつ、コストパフォーマンスの高い検査機器と専用試薬をより患者に近い医療現場へ提供すること。『ポイント・オブ・ケア・テストング(POCt)』これが今後の我々検査機器メーカのキーワードであると認識しております。



国房 俊彦

Toshihiko KUNIFUSA

医用システム統括部  
統括部長



## 血液細胞の光学電氣的自動分析

### Optoelectronic Analysis of Blood Cells

巽典之\* 津田泉\* 辻義光\* 田窪孝行\*

(\* 大阪市立大学 医学部)

#### 要旨

近年、臨床検査室の自動化は目覚しく発展しており、そこでは計測技術と情報処理技術の進歩が大きく寄与している。しかし、血液検査は変性しやすい生細胞を扱うため、検査結果の正確性の保証を含め、自動化には解決すべき課題が多くあった。本稿では、血液検査自動分析の最近の動向と近い将来について論じた。

#### Abstract

In recent years, marked progresses have taken place in the automation of clinical laboratories and advances in measuring and information processing technologies have helped accelerate the move. However, since blood cell analysis deals with living cells which are prone to ready degeneration, much had to be done before the process could be performed without human intervention and the analytical results be made stable and accurate. This paper discusses recent trends and future courses of automated analysis of blood cells.

#### 1. はじめに

血液検査が用手法的ないし顕微鏡的に行われた時代は過ぎ去り、今は検体検査の80%余りが電氣的自動分析の時代となった。臨床検査室(Clinical Laboratory)の中では試験管だけが動いており検査技師があまり見かけられない。すなわち、臨床検査では大半の検体が機器で処理され、ごく一部の検体のみが専門技師の手で処理される。そのことから、現在の医師は検査値を判読するだけで診療が可能であり、検査方法や過程はほとんど理解していなくてもよいともいえる状況にある。このようにして作り出される検査値は、外部および内部精度管理法の普及により、ひと昔前に比し、正確度・精密度の何れにおいても極めて優れたものとなっており、その陰には最近の計測技術および情報処理技術の進歩があることになる。

血液検査が臨床化学検査と大きく違っている点は、被検試料が生細胞を対象としており、極めて変性し易いことと、その生細胞をコントロール試料として扱わねばならないことである。この生物学的特性の易変性が全ての細胞計測を困難にしている元凶であるものの、それを克服した昨今の細胞計測技術は、全ての医師に血液検

査を必須不可欠の臨床検査として認知させた点で賞賛に値するものと言える。本稿では最近の血液検査自動分析の動向とその近未来について述べることとする。

#### 2. 赤血球・血小板自動分析<sup>1)</sup>

血液自動分析の嚆矢は1953年のコールター原理の開発である。その後、半自動、全自動型血球計数装置が相次いで開発され、基本測定項目に赤血球粒度分布、血小板粒度分布、ヘモグロビン分布、白血球3分類から5分類、異常所見フラッグ・システム、網赤血球測定などが順次追加され、現在では1ml以下の血液でもって多項目を同時測定できる総合的血液分析装置にまで成長してきている。

図1にABX社製、網赤血球計測機能付自動血球計数測定装置(VEGA Retic)の測定フローを示す。

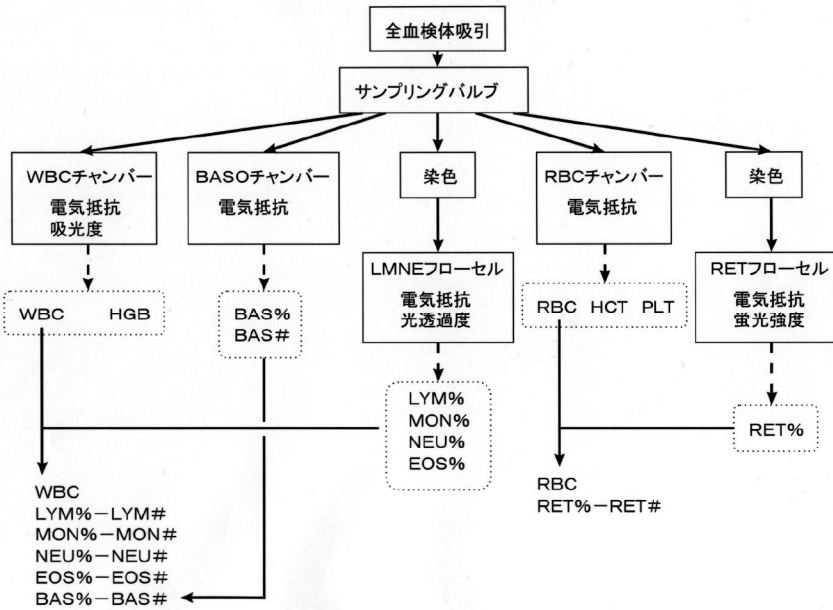


図1 網赤血球計測機能付き自動血球測定装置(VEGA Retic)の測定フロー  
Measurement flow of VEGA Retic

### 2.1 全血算

血球計数装置で赤血球数(RBC)と血小板数(Plt)は同時測定され、その識別は信号強度の強弱でもって決定される。個々の細胞の計数と容積測定計測原理は、電気抵抗法(インピーダンス法)が大半であるが、一部は光学的測定法を採用している。白血球数(WBC)測定では、全血を界面活性剤ないしサポニンでもって赤血球を溶血させた残りの粒子を白血球とすることから、赤血球凝集(寒冷凝集など)、血小板凝集塊が白血球とみなされることがある。他方、ヘモグロビン(Hgb)はシアンメトヘモグロビン法を採用している機種が多いが、今後は環境汚染度が低い界面活性剤(SLSなど)の利用が盛んになるものと考えられる。赤血球指数としての平均赤血球容積(MCV)、平均赤血球ヘモグロビン(MCH)、平均赤血球ヘモグロビン濃度(MCHC)はRBC、Hgb、ヘマトクリット(Hct)から自動計算され、貧血症と多血症の診断には不可欠のパラメーターである。他方、RBC、Hgb、Hct、血小板数(Plt)、WBC、そして赤血球指数が基本8項目と称され血球計数装置には不可欠の測定項目である。それら基本項目の内、機種間差の多いのはPltとWBCであり、前者はN/S(雑音細胞信号)間の切り分けが原因し、後者では溶血剤の差が測定値の差をもたらす大きな原因となる。Hctの機種間差は血球浮遊液の浸透圧とpHが大きく関係する。血球計数では、固有の細胞検知孔の構造や、舞い戻りや同時通過を減少させるための特異的な流路の製作(シー

スフローなど)をするなど、装置自体に各機種とも種々の工夫をこらしている。

粒度分布は個々の細胞容積を積分図としたものであり、赤血球粒度分布、血小板粒度分布(図2)、そして白血球分画にも利用される。なかでも赤血球の球粒度分布幅(Red cell Distribution width: RDW)は赤血球大小不同症の判定に、平均血小板容積(Mean Platelet Volume; MPV)は巨大血小板症の判定に極めて有用である。

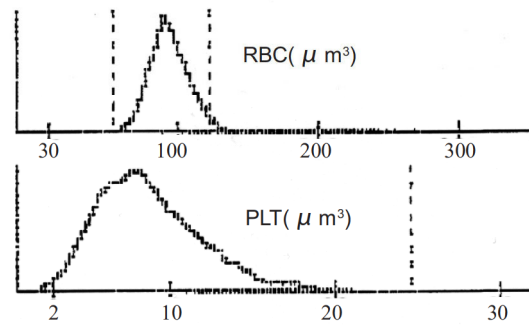


図2 VEGA Retic で表示される赤血球・血小板の粒度分布図  
Particle distribution curve of RBC and platelet displayed on VEGA Retic

### 2.2 網赤血球、網血小板計測<sup>2)</sup>

網赤血球(Reticulocytes)とか網血小板(Reticulated platelets)はRNA結合性(蛍光あるいは発色性)色素で染色される人工的細胞内構造物を保有している赤血球あるいは血小板をさすことから、正確な表現をするならばRNA-rich cellと呼ぶべきである。このRNAは細胞内RNAaseで消化され、赤血球では約4日、血小板では数時間で成熟型となるので、その分画比の多寡は骨髓内での赤血球造生あるいは血小板の造成の強さを反映する。貧血症では貧血の度合い(ヘマトクリット)が強い程、末梢血に幼若な網赤血球が多く遊離され、末梢血内でゆっくり成熟していく。この現象を骨髓推移(marrow shift)とよぶが、末梢血でのこの増加を相対的の評価しやすくするためにヘマトクリット補正を行うことがある(図3)<sup>3, 4)</sup>。

$$\text{Corrected reticulocyte count (\%)} = \text{observed count} \times \frac{\text{measured hematocrit (\%)}}{45}$$

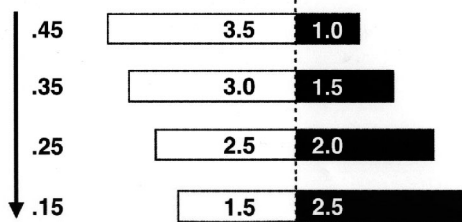


図3 網赤血球数のヘマトリック補正

Corrected reticulocyte count  
PCV(ヘマトリック)と成熟日数  
(骨髓および末梢血における)の変化

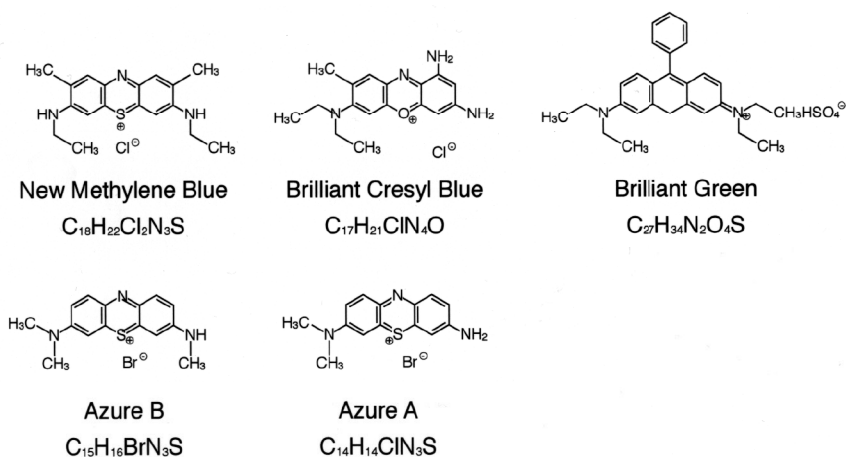


図4 主な発色性色素  
Main color couplers

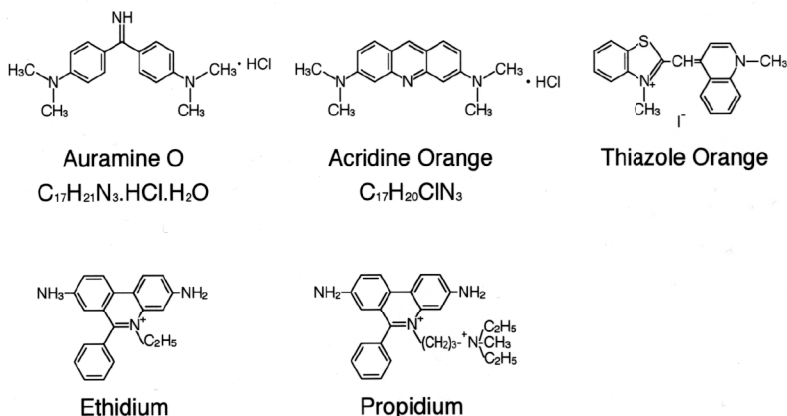


図5 主な蛍光性色素  
Main fluorescent dyes

網状細胞の顆粒凝集状構造の観察は、これまで発色性色素(図4)であるニューメチレン青、アズールB、ブリリアントクレシル青を用いた超生体染色法(超生体とは固定操作前に染色することをさす)でもって染色し顕微鏡で解析されてきた。通常のギムザ染色法では、メタノール固定操

作でもってRNAとその結合蛋白が細胞質内でそのまま固定され、これにギムザ色素構成成分であるメチレン青が付着して、その結果、網赤血球ないし網血小板の細胞質は全体にわたり青みを帯びた色調となり、網状細胞のRNA-richな網状構造物は観察できない。

これに対し蛍光性色素(図5)としては、3 flat aromatic ringsを基本骨格とするアクリジン系色素などが主に用いられている。これらは分子量が小さく容易に細胞膜を通過し、DNAへは2重ラセン構造の間に6核酸に1分子割合でintercalation(介在)結合ではまりこむのに対し、RNAにはヌクレオチドのリン酸基の陰イオンと順次

stacking(屋根瓦様)結合していく。それら色素は、構造類似体であるDNAおよびRNAの両者に対して結合性を示しうるが、染色される顆粒(RNA)と核(DNA)の蛍光色調は異なることが多い。そのaffinity(結合度)、色素濃度、イオン強度、pH、カチオン、温度などに大きく影響され、色素浸透性は細胞外環境としてのイオン強度、イオン構成、蛋白、糖などで、また膜構造により左右されることから、DNAとRNAを同条件でうまく染め出しうる色素の数は少ない。RNAの場合、色素の一端はリン酸基で満たされるが、他端がさらに別のリン酸と結合すると同時に色素・色素間結合が生じて大きな色素塊と成長することから2相性の反応曲線をとる。この結合はvan der Waal静電結合であり、僅かの条件の差でもって容易に離れうる。一度染色された細胞は核酸構造の障害のため死滅する<sup>5)</sup>。蛍光性色素では、色素低濃度域でRNAが結合し原液から推移した波長での固有蛍光を発するがこの濃度では

顆粒凝集状構造は観察できない(図6)。この構造を形成させるためには、より高濃度の色素と強い振盪操作が必要となる。

網赤血球の自動機器による算定法はパターン認識法・発色比較型フローサイトメトリー・蛍光比較型フローサイトメトリーに大別されるが、



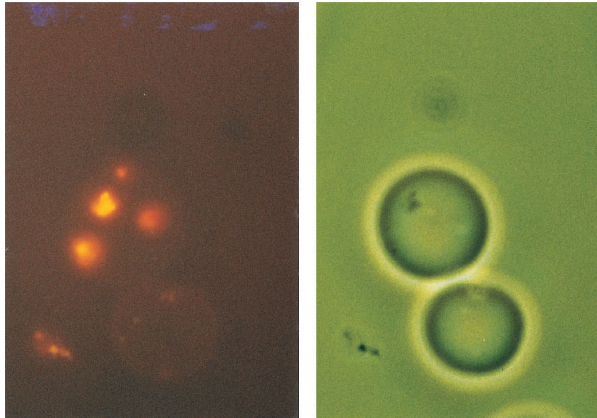


図6 チアゾールオレンジで染色された網赤血球  
Colored reticulocyte by Thiazole Orange

全ての基本参照検査法はニューメチレン青ないしアズールBを用いる伝統的顕微鏡法<sup>3,4,6,7)</sup>である。網血小板は細胞形の小ささから顕微鏡下での網状構造の観察・同定は非常に困難であり、フローサイトメリーでのみ解析可能である。ちなみに、ジョリー小体やマラリア原虫は網赤血球として捉えうる。

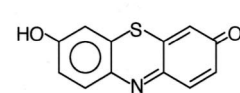
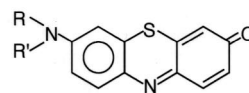
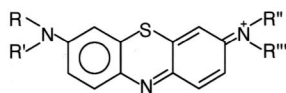
蛍光色素を用いた網赤血球自動算定法では、RNA量に比例した蛍光強度が得られ、これが成熟度を反映する。このことから蛍光量による成熟度分類(高・中・低蛍光)ないしは成熟度指数(imature reticulocyte fraction; IRF)でもって造血能の評価をすることができる<sup>8)</sup>。自動血球計数

装置 VEGA-Retic では、チアゾールオレンジを含む染色液で細胞を染めスキャッタグラムから成熟赤血球と網赤血球を識別し、成熟度による3分類も同時に行っている。ただ、現在のところIRFの算出方法には国際的な基準はない。網赤血球はin vitroでは成熟が遅れることから、管理用物質は比較的容易に調製できる<sup>9)</sup>。

### 3. 白血球自動分析

白血球分類の基本参照法はロマノフスキー染色である。ロマノフスキー染色とは、固定標本をメチレン青とエオシンでもって染色する方法の総称であり、メイ・グルンワルド・ギムザ法もライト染色法もこの中に含まれる(図7)。ここで用いられる色素としての陽イオン・塩基性色素としてのメチレン青はBernthsen法で合成されるものであり、Azure Bほか微量成分としての金属塩を含んでいる。さらにこのメチレン青が製造中および保存中に酸化的メチル化を受けて、主成分であるMacNeal's Azure Aと、Polychrome methylene blue of fieldと称される色素群が形成され、これがロマノフスキー効果と呼ばれる異染効果を生み出す。他方、陰イオン・酸性色素としてのエオシンにはeosin Yとeosin Bが混合していることが多い。このメチレン青とエオシン塩の混合溶液は両イオンの混合の結果 poly

#### Methylene blue and its oxidation products



#### Thionine series

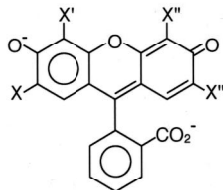
Methylene blue (CI 52015)	R = Me, R' = Me, R'' = Me, R''' = Me
Azure B (CI 52010)	R = Me, R' = Me, R'' = Me, R''' = H
Azure A (CI 52005)	R = Me, R' = Me, R'' = H, R''' = H
sym-dimethylthionine	R = Me, R' = H, R'' = Me, R''' = H
Azure C (CI 52002)	R = Me, R' = H, R'' = H, R''' = H
Thionine (CI 52000)	R = H, R' = H, R'' = H, R''' = H

#### Thionoline series

Methylene Violet Bernthsen	R = Me, R' = Me
Methyl thionoline	R = Me, R' = H
Thionoline	R = H, R' = H

#### Thionol

#### Methylene Fluorescein dyes



Eosin Y (CI 45380)	X = Br, X' = Br, X'' = Br, X''' = Br
Eosin B (CI 45400)	X = NO <sub>2</sub> , X' = Br, X'' = Br, X''' = NO <sub>2</sub>
2', 4', 5'-tribromofluorescein	X = Br, X' = Br, X'' = Br, X''' = H
Fluorescein (CI 45350)	X = H, X' = H, X'' = H, X''' = H

図7 ロマノフスキー染色に用いられるメチレン青およびエオシンの構造式

Constitutional formula of Methylene Blue and Eosin using for Romanowsky coloring

chrome methylene blue eosin 結晶を形成し、沈殿してくる。この結晶である中性色素methylene blue eosinate のメタノール溶液がギムザ染色液として市販されており、これを用いることで固定と染色に利用できると同時に、血液細胞特殊顆粒を綺麗に染めあげることができる<sup>9)</sup>。ただ、ロマノフスキー色素の多様性から米国 NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards) では Azure B と Eosin Y を用いる方法を基本としている<sup>10)</sup>。

### 3.1 パターン認識方式

本方式は上述の伝統的ギムザ染色法で作成された標本を顕微鏡下で自動分析する方式であり、10年ほど前には多種の機種が存在しており、私どもも同様の分析器の試作を試みたこともあるが(図8)、現在は2社が市場に販売しているに過ぎない。その衰微の理由として、分析細胞数の少

なさによる精密性の悪さ、処理速度(分析効率)の遅さ、再検率の高さ、そして分析器の維持の難しさなどがあげられる。このことから、本方式の分析器は今後、フローサイトメトリー法で異常検体をスクリーニングした後の細胞同定・確認・像のファイリングなどに利用するのが最も効率的でないかと考えられる。

### 3.2 フローサイトメータ分析

自動白血球分類に用いられる本分析法は、モノクローナル抗体を用いる免疫学的フローサイトメトリーとは異なり、直流・交流抵抗計測、散乱光計測、DNA 特異的色素や顆粒特異的色素による染色度、組織化学的染色度、酸・アルカリ溶血度などを組み合わせて細胞信号を解析し、その結果を電算処理してスキャッタグラム上で白血球分画を同定してゆく電子的白血球分類と呼ぶものである。これを古典的ギムザ分類に適応させているものの、全てがうまく符号するわけではなく、屡々乖離する細胞が出現する。例えば、白血病細胞や異形リンパ球のような病的細胞では正常白血球と電氣的識別が困難なことが少なくない。このため血球分析装置では、光学電氣的性状が異常な細胞信号がでたものに対して、メッセージないしフラッグを立てて分析者に警告を与えている(表1)。しかし、正常検体に対する分析性は顕微鏡的分析法をはるかに凌ぐ識別能を有している。この精度のよさは、フローサイトメトリー法の分析感度の高さ、分析細胞数の多さによるものであり、またその評価のための国際標準参照法ができあがっているためである<sup>11)</sup>。

自動血球計数装置 VEGA<sup>12)</sup> の分析系では、ペルオキシダーゼと同様の染色態度をもつクロラゾールブラックEでもって溶血後の白血球を染色し、その光透過度と電気抵抗法により求めた細胞容積から好中球・リンパ球+単球、好酸球、好塩基球を分類する(図9)。さらに好塩基球以外の細胞を溶血させ、残った好塩基球を電気抵抗方式で測定するバズチャンネルが設けられている。白血球分類だけではなく網赤血球解析も可能な最新機種 VEGARETIC では、血液容量はマニュアルモードで 130  $\mu$  l であり、処理速度は1時間当たり120検体となっており、その性能評価試験でも優れた成績を示している。

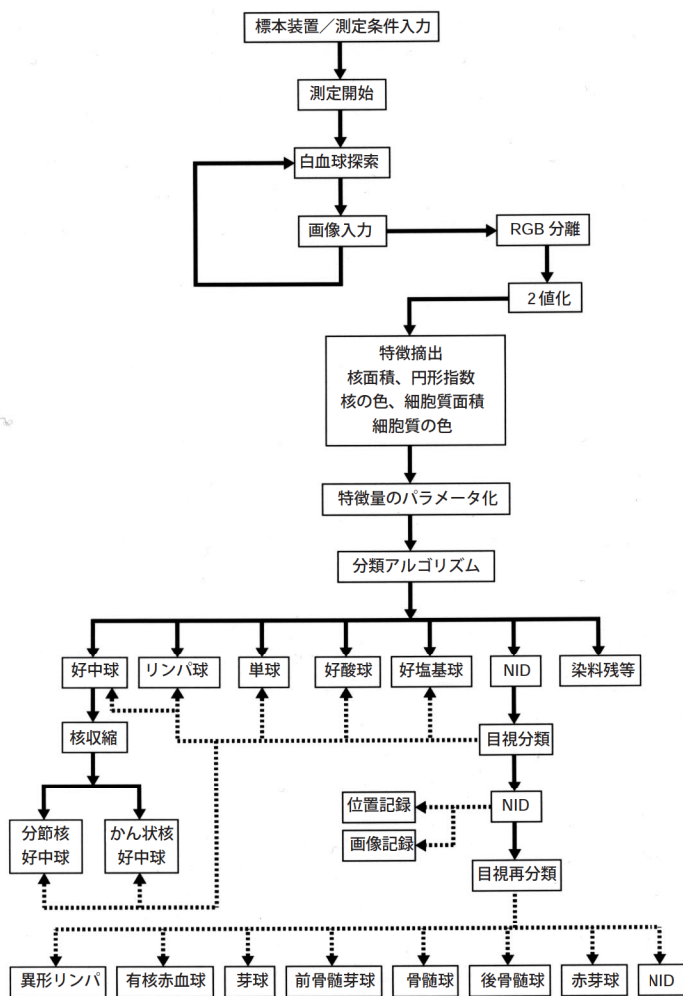


図8 パターン認識方式による白血球分類のアルゴリズム  
Algorithm structure for WBC classification using pattern recognition



表1 VEGA Retic に表示されるメッセージ一覧  
Message table of VEGA Retic

WBC	RBC	Plt	Ret
Leukocytosis	Erythrocytosis	Thrombocytosis	Immatures
Leukopenia	Cold agglutinin	Thrombopenia	NRBC
Lymphocytosis	Anemia	Microcytosis	Reticulocytosis
Lymphopenia	Macrocytosis	Schizocyte	Reticulopenia
Neutrophilia	Microcytosis	Small cell	
Neutropenia	Anisocytosis	Plt aggregate	
Eosinophilia	Hypochromia		
Myelemia	Poikilocytosis		
Large immature cell	Pancytopenia		
Atypic. lymphocyto			
Left shift			
Nucleated RBC			
Monocytosis			
Basophilia			
Pancytopenia			

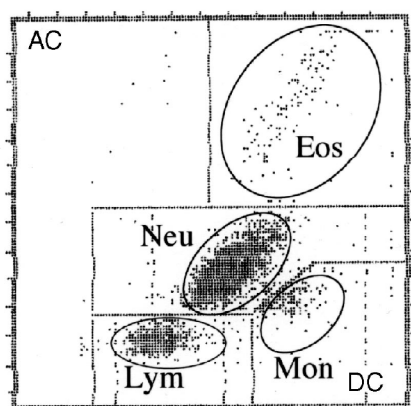


図9 VEGA Retic に表示される白血球マトリックス  
WBC scattered matrix on VEGA Retic

#### 4. 血液検査正確性の保証

現在の血液検査の精密性は臨床化学検査のそれを上回るものとなっている。その正確性は生物学的国際標準物質であるヘモグロビン溶液と各種の国際的基準参照計測法が確立しているためである。最近では、フローサイトメトリー法による網赤血球数、白血球分類、血小板などの自動計測のための参照測定法がほぼ完成しており、血球計測の信頼性は一層高くなりつつある。さらに、外部精度管理法、内部制度管理法も標準化されており、検査室間およびメーカー間差は極めて少ないものである。

このように基本的参照法、評価法、管理法などができあがっているにも関わらず、精度管理用物質についてはまだ問題がある。内部および外部精度管理用物質に用いる理想的試料は新鮮

血である。しかし新鮮血は生活性があり、保存するとどんどん変性劣化する。他方、精度管理用物質に求められるのは生物物理学性状の長期安定性である。そのためより良い管理用試料を得るための努力が重ねられているものの、まだ確実なものが得られていないのが現状である。

#### 5. 総合的血液分析装置

血液検査装置が全て同様の標準化された機能を有する現在、その商品の差別化と検査効率の向上を目指して各社が積極的に取り上げているのが、血液分析装置の拡張性であり、この目的のために、自動血液標本作製装置、自動染色装置、生化学検査・凝固検査・感染症マーカー(CRP など)検査の組み込み、搬送ベルトライン・システムへの対応、検査・病院情報システムへの対応化、高容量データメモリーの装備などであり、これらが各種血液分析装置の特徴を作り出している。さらに、情報システム対応、Laboratory Information System の組み込みが現在の情報化社会ではニーズが高く、このため、ウィンドウズ採用、インターネット対応、リモート・メンテナンス機構の作成などを一部の機種で実行している現状にある。次なる問題は、安全性と環境保全の対する配慮がなされているのかも課題とされる。このように考えると総合的分析装置はますます巨大化するものの、臨床検査に必要な提供情報と経済性を考えると、総合分析装置の使い方はかなり限られてくるであろう。

#### 6. おわりに

今、臨床検査市場は世界的に厳しい医療環境のもとにいかに変革を遂げるかが盛んに討議されている。1960年代は検査法の開発、1970年代が自動化、1980年代が総合化、1990年代が搬送システム化、そして2000年代はモジュール化(ダウンサイジング化)あるいはマルチ分析化の時代と考えられている。他方、世界的に大型機器の市場は飽和し、小型機器市場の開発に検査機器メーカーの成否がかかるとも考えられている。この意味において小型血球計数器によって多項目同時迅速測定可能となれば、新しい活を市場に入れることができるであろう。



血液検査は世界的に極めて標準化されており、対話と協調のなかで血球計数装置が製作されている。この標準化への努力を重ねている団体としては、基本的検査に対する国際標準を検討しているICSH(International Council for Standardization in Hematology)があり、その作業はNCCLSやWHO(World Health Organization)と連動している。他方、新しい検査に対する標準化はISLH(International Society of Laboratory Hematology)が熱心であり、ホリバグループからは代表としてラコムスキー氏が評議員として参画している。これらが総合され、ほぼ全ての血液分析装置が同様の分析を同じレベルでもって計測できるようになっており、今後もこれら諸団体の指導により血液検査の質は一層向上すると思われる。

今ひとつの問題は、臨床検査が次々と自動化されるとともに臨床検査技師の専門的知識と経験を生かす領域が少なくなりつつある現状であり、これからの技師は生理的検査、血液形態分析、病理・細胞診などに限定されてくるのではないかと予測されている。しかし、臨床検査に人の心が通うような検査機器を理想として製作された機種は、検査技師や医師に愛用されるのではなかろうか？

#### 参考文献

- 1) 巽典之, 前田宏明, 津田泉, 白井誠次, "自動血球計数の基礎知識", 厚生社(1991), p.19-44.
- 2) 巽典之. 三輪史朗編, "血液病学", 文光堂(1993), p.91-172.
- 3) National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). "Method for reticulocyte counting NCCLS Document H16-P", NCCLS(1985), p.225-236.
- 4) J. A. Kopke, "Practical Laboratory Hematology", Churchill Livingstone (1991), p. 99-108
- 5) R. M. Schmit, "CRC Handbook Series in Clinical Laboratory Science", CRC Press (1980), p. 63-77.
- 6) National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). "Reticulocyte counting by flow cytometry; proposed guideline NCCLS Document H44-P", NCCLS (1986), p.1-80.
- 7) J. V. Dacie, S. M. Lewis, "Practical Haematology, 7th Ed", Churchill Livingstone (1991), p.37-66.
- 8) B. H. Davis, "Immature reticulocyte fraction (IRF): by any name, a useful clinical parameter of erythropoietic activity", Laboratory Hematology, 2, 2-8 (1996).
- 9) I. Tsuda, N. Tatsumi, "Reticulocytes in human preserved blood as control material for automated reticulocyte counters", Am. J. Clin. Pathol. 94, 109-110 (1990).
- 10) National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). "Romanowsky blood stains NCCLS Document H32-P", NCCLS (1986), p.1-80.
- 11) National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), "Reference leukocyte differential count (proportional) and evaluation of instrumental methods NCCLS Document H20-A", NCCLS (1992), p.1-55.

- 12) 津田泉, 川合清毅, 巽典之, "自動血球計数装置 VEGA の基礎的検討", 日本臨床検査自動化学会誌, 22, 162-168 (1997).

#### 巽典之

Noriyuki TATSUMI, M.D.

大阪市立大学 医学部  
臨床検査教室 教授  
医学博士



#### 津田泉

Izumi TSUDA

大阪市立大学 医学部  
臨床検査教室



#### 辻義光

Yoshimitsu TSUJI, M.D.

大阪市立大学 医学部  
臨床検査教室  
医学博士



#### 田窪孝行

Takayuki TAKUBO, M.D

大阪市立大学 医学部  
臨床検査教室 助教授  
医学博士



Feature Article  
特集論文

## 自動血球計数 CRP 測定装置 LC-270

### Automated Blood Cell Count and C-reactive Protein Measuring Instruments: LC-270

山尾泰生 奥 成博 Henri CHAMPEIX\*

(\* ABX S.A.)

#### 要旨

堀場製作所とABX社は、新しい概念のコンパクトな検査装置(LC-270)を共同で開発した。患者検体を検体ホルダーにセットするだけで、自動的に検体が採取され、血液検査項目の8項目(白血球数、赤血球数、血小板、ヘモグロビン濃度、ヘマトクリット値など)と免疫検査項目のC反応性蛋白(CRP)の全9項目の測定結果が約5分以内に得られる。

本装置は、WBCとCRPの同時測定が可能で、炎症性疾患、特に感染症の診断においてその後の治療方針を決定する上で極めて有効な指標が提供され、臨床現場での活躍が期待されている。

#### Abstract

HORIBA Ltd. and ABX have jointly developed a new concept, compact analyzer (phlogomarker measuring instrument LC-270). With human intervention required only for setting a subject on a holder, the instrument automatically carries out samplings and measurements; in a matter of about five minutes, it provides measurement data with regard to the eight items of blood cell analysis (i.e., leukocyte counts, erythrocyte counts, platelets, hemoglobin concentrations, hematocrit values, etc.), as well as all nine immunoassay items in terms of C-reactive protein (CRP) values. This instrument is capable of simultaneous measurements of WBC and CRP, and provides highly informative data based on which to determine treatment policies following any diagnosis of inflammatory diseases, particularly infections. It is expected to play active and vital roles in clinical environments.

## 1. はじめに

臨床検査は、その技術的な進歩とともに診断学上、現在医学になくはならない、非常に重要な手段となっている。

血液検査はその代表的な検査の一つであり、血液検査のなかでも、白血球数は急性炎症に対して増加が認められることで医院・診療所でのプライマリー検査として臨床的意義が高い。

また、免疫血清検査のC反応性蛋白(CRP)は、急性炎症で白血球よりもより極端に増加することにより、急性の組織損傷、急性炎症、感染症の診断に有効な指標を提供する。

白血球数と合わせた情報提供は、炎症・感染症関連の緊急性・迅速性を必要とする診断に極めて有効な指標となり、患者の負担軽減にも大いにつながるものである。

堀場製作所は、世界で初めて自動血球計数装置にCRPを同時測定する自動血球計数CRP測定装置LC-270をABX社と共同開発した(図1)。



図1 自動血球計数 CRP 測定装置 LC-270  
Automated blood cell count and C-reactive protein measuring instruments :LC-270

LC-270は、これまでわれわれが培ってきた血球計測技術をベースに、免疫検査項目のCRPも同時に測定するシステムであり、既成概念に囚われず、医師が本当に必要とする情報を迅速に提供しようとする開発コンセプトから生まれた。本装置の主な仕様を表1に示す。

表1 LC-270の主な仕様  
LC-270 specifications

型式名	FL-270 CRP
測定モード	CBCモード(血算項目のみ) CBC+CRPモード(CBC+CRP)
測定項目	WBC,RBC,Hgb,Hct,PLT,CRP(C反応性蛋白)
演算項目	MCV,MCH,MCHC (プリンター又はRS-232C接続時のみ)
測定方式	WBC,RBC,Hct,PLT:電気抵抗法 Hgb:シアンメトヘモグロビン法 CRP:ラテックス免疫比濁法,rate法
検体量	CBCモード:10 $\mu$ l CBC+CRPモード:18 $\mu$ l
測定時間	CBCモード:75秒以内 CBC+CRPモード:280秒以内
測定範囲	WBC: 0.5 ~ 80 x10 <sup>3</sup> 個 / $\mu$ l RBC: 0.5 ~ 7.5 x10 <sup>6</sup> 個 / $\mu$ l Hgb: 2.0 ~ 25g/dl Hct: 10 ~ 70% PLT: 20 ~ 900 x10 <sup>3</sup> 個 / $\mu$ l CRP: 0.2 ~ 10.0mg/dl (血清: 0.2 ~ 7.0mg/dl)
再現性	WBC: 2.5%(10.0 x10 <sup>3</sup> 個 / $\mu$ l) RBC: 2.0%(5.00 x10 <sup>6</sup> 個 / $\mu$ l)以下 Hgb: 1.7%(15.0mg/dl) Hct: 2.0%(45%) PLT: 5.0%(300 x10 <sup>3</sup> 個 / $\mu$ l) CRP: 10%以下(0.5mg/dl),4%以下(5mg/dl)

## 2. 検査項目

### 2.1 血液検査項目

血液検査の際は、全血に抗凝固剤(通常はEDTA)を添加し、凝固しない状態の血液を使用する。抗凝固剤を添加した状態で静置しておくこと、比重の違いにより赤血球、白血球、血小板、血漿の各成分に分かれる(図2)。

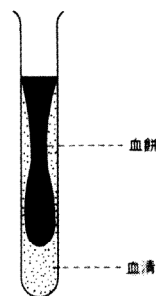
赤血球(Red Blood Cell)は、直径7~8.5 $\mu$ m、厚さ約2.5 $\mu$ mで、中くぼみ円盤状の小球である。組成は約2/3が水で残りのほとんどがヘモグロビンである。赤血球の主な機能は、肺におけるガス交換と、全身各組織への酸素の運搬であり、生命維持に欠かせない役割を果たしている。

ヘモグロビン(Hemoglobin)は酸素と容易に結びついたり、離れたったりしてガス代謝の上で重要な働きをしている。

血液全体に対する赤血球の容積比はヘマトクリット(Hematocrit)と呼ばれ、百分率で表す。

また、赤血球数(RBC)、ヘモグロビン濃度(Hgb)、およびヘマトクリット値(Hct)の3項目から、以下の平均赤血球恒数が算出される。

(A) 抗凝固剤を用いない場合  
Without anticoagulant



(B) 抗凝固剤を用いて遠心沈降させた場合  
Centrifuged with anticoagulant

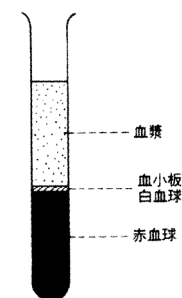


図2 血液の凝固  
Blood coagulation

#### ① 平均赤血球容積(MCV)

$$= \text{Hct} \div \text{RBC} \times 100(\mu\text{m})$$

#### ② 平均赤血球ヘモグロビン量(MCH)

$$= \text{Hgb} \div \text{RBC} \times 10(\text{pg})$$

#### ③ 平均赤血球ヘモグロビン濃度(MCHC)

$$= \text{Hgb} \div \text{Hct} \times 100(\text{g/dl, mmol/l})$$

白血球(White Blood Cell)とは、単核球(17~18 $\mu$ m)、顆粒球(10~15 $\mu$ m)、リンパ球(7~16 $\mu$ m)の総称であり、生体防御、免疫反応への関与などの機能を持つ。

血小板(Platelet)は、大きさが2~4 $\mu$ mの無核の細胞で、血液凝固に不可欠な因子である。

血算項目の臨床的意義を表2にまとめる。

表2 血算項目の臨床的意義  
Clinical purpose of blood cell counting

検査項目	増加する場合	減少する場合
白血球	炎症、白血病、扁桃炎、虫垂炎	無顆粒球症、再生不良性貧血、ウイルス感染による感冒、抗ガン剤投与
赤血球 ヘモグロビン ヘマトクリット値	多血症	貧血、出血
血小板	血小板血症、慢性骨髄性白血病、悪性腫瘍	血小板減少症、再生不良性貧血、白血病



2.2 CRP 項目

CRPは、1930年のTilletらにより肺炎双球菌の細胞核から抽出されたC多糖体と沈降反応を起こすことから、C反応性蛋白と呼ばれている。CRPの特徴は、生体が急性侵襲を受けると数時間以内に増加し、その増加率は普通の急性期蛋白が1.5から5倍であるのに対して、数十倍から数百倍に増加し病体の沈静化とともに、他の急性期蛋白に比べて速やかに減少する。従って、疾患の重傷度、経過、予後などの指標に極めて有効である。<sup>2)</sup>

CRPの臨床的意義を表3にまとめる。

表3 CRPの臨床的意義  
Clinical purpose of CRP

増加する疾患	増加しにくい疾患
細菌感染症、急性腎盂炎、肺炎、膠原病、リウマチ熱、急性心筋梗塞、急性腫瘍、進行癌、火傷、外科手術、重傷外傷	ウイルス感染症、真菌感染症、白血病、ネフローゼ症候群、本態性高血圧症、虫垂炎、肝硬変、脳梗塞、腎炎、妊娠

3. 測定手法

抗凝固剤の入った採血管で血液を採取し、これを本装置の検体ホルダーにセットする(図3)。サンプリングプローブが、CRP測定試薬(R1)を100 $\mu$ lサンプリングし、続いてCRP用検体を8 $\mu$ lサンプリングし、CRP-MIXセルにて混合攪拌する。続いて、血算用検体10 $\mu$ lがサンプリングされ、WBCセルで等張性希釈液で1/300に希釈され、引き続きRBCセルで2段目の希釈(1/20,000)がなされ、同時に溶血剤を

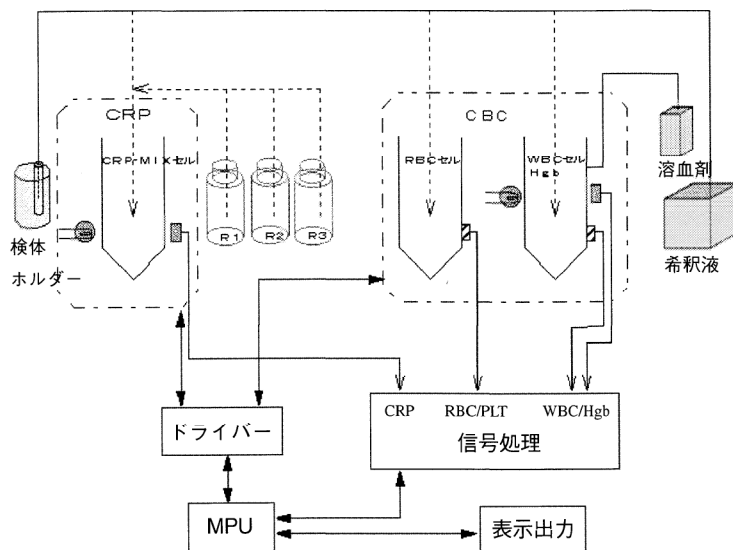


図3 LC-270の装置構成  
Flow chart of measurement process

WBCセルに加えてWBC数計測とHgb濃度が測定される。RBCセルでRBCとPLTの計測が行われる。一方、CRP-MIXセルにはCRP測定試薬(R2)100 $\mu$ lと(R3)200 $\mu$ lが順次添加混合され、フローセル内にて抗原抗体反応による濁度変化が測定される。そして、演算後、各測定項目の濃度が表示・プリントされる。

4. 測定原理

4.1 電気抵抗検出法(赤血球, 血小板, 白血球)

電気抵抗検出法は、血液細胞(粒子)を等張性希釈液に懸濁させ、粒子が細孔(アパーチャー)通過するとき生じるインピーダンス変化をアパーチャーの両側に取り付けられた電極で計測するものである。図4に示すように血球(非導電性)がアパーチャーを通過する際、血液容積に相当する希釈液が置換され、血球の容積に比例した抵抗変化が発生する。抵抗変化のバルスを計数することにより血球の数を、パルスの高さから血球の容積を測定する。

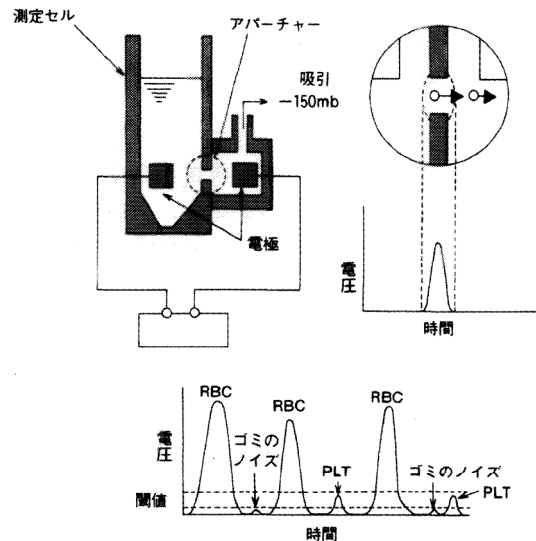


図4 電気抵抗式血球計測法の測定原理  
Aperture-impedance system for blood cell

## 4.2 シアンメトヘモグロビン法

本法のヘモグロビン濃度測定原理は、国際標準法であるシアンメトヘモグロビン法に準拠している。

まず、溶血剤により赤血球を破壊し、ヘモグロビンを希釈液中に溶出させ、溶血剤中の酸化物質によってメトヘモグロビンに転化し、さらにシアン化イオン(CN<sup>-</sup>)によってシアンメトヘモグロビンに転化させる。シアンメトヘモグロビンの吸光特性を図5に示す。555nmでの吸光度を測定し、この吸光度から、ヘモグロビン濃度を求める。

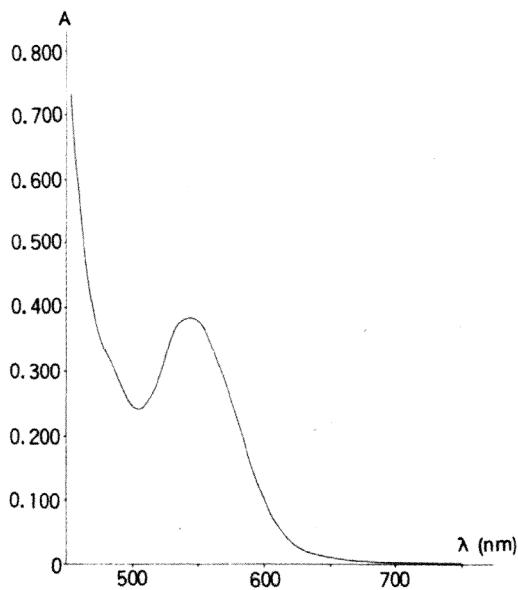


図5 シアンメトヘモグロビンの吸収特性  
Absorption curve of cyanmethemoglobin

## 4.3 ラテックス免疫比濁法(CRP)

検体は溶血液(R-1)で溶血される。溶血検体中のCRP抗原と抗ヒトCRP抗体感作ラテックス試薬(R-3)は、抗原抗体反応によって凝集し、凝集塊を形成する(図6)。これに850nmの光を照射し、その吸光度を測定する。この吸光度変化から、溶血検体中のCRP濃度を血清標準検量線より求める。そして、同時に求めたヘマトクリット値から補正計算式を用いて、血漿中のCRP濃度を求める。

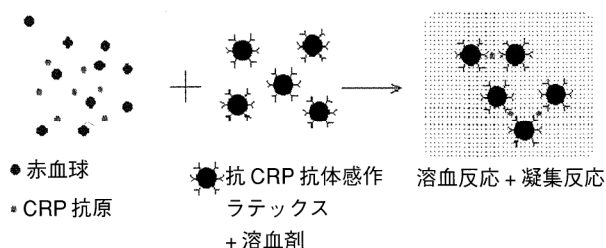


図6 血液検体の溶血反応と凝集反応  
Hemolysis and agglutination

## 5. 特長

LC-270は、これまで当社が培ってきた血球計測技術とCRPを全血でダイレクトに取り扱う測定技術を融合させた測定システムである。

異種の検査領域との既成概念に囚われず、医師が本当に必要なデータを簡単、かつ迅速に提供しようとの開発コンセプトからこのシステムは生まれ、次のような特長を持っている。

### 1)感染症マーカーの同時測定

白血球とCRPの同時測定により、緊急性の必要な診断に役立つ。

### 2)迅速な測定

血算項目だけの測定では約75秒。血算項目+CRPの場合だと約5分以内で結果が得られる。医院・診療所において問診や診察の間に結果が得られ診断の迅速化が図れる。これまでのような検査結果を聞くために再診することが少なくなり、患者負担が大きく減少する。

### 3)全血全自動測定

検体を遠心分離等の前処理を行うことなく、検体ホルダーにセットするだけで全自動的に結果が得られる。また、日常のメンテナンスまでが簡単なキー操作で出来る。

### 4)サンプルの微量化

検体量は血液検査項目で10 $\mu$ l、CRPで8 $\mu$ lと超微量であり、乳幼児、小児に威力を発揮する。

### 5)コンパクトな設計

300<sup>W</sup>×400<sup>D</sup>×410<sup>H</sup>と非常にコンパクトである。

### 6)低音設計

シリジタイプ空圧源を採用し、低音設計となっている。

## 6. 性能

CRPに関する基本性能として、次の2項目について評価し、以下に示すように良好な結果を確認している(図7)(表4)。

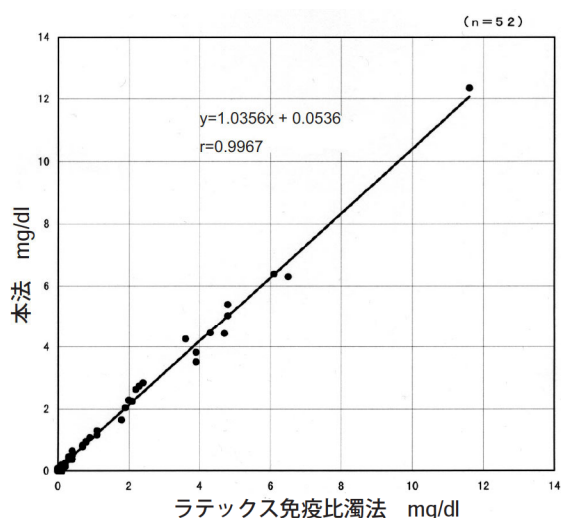


図7 ラテックス免疫比濁法との相関関係  
Correlation between LC-270 and latex turbidimetric immunoassay

## 7. まとめ

従来、WBCは血球計数装置で、CRPは生化学の機器と、別々に測定されていたが、本装置のようにWBC、CRP同時測定は、炎症性疾患、特に感染症の診断においてその後の治療方針を決定する上で極めて、有効な指標が提供され、臨床現場での活躍が期待されるものと考えられる。

### 参考文献

- 1) Tillet, W.S. and Francia, T.J. Exp. Med., 552-561, 1930.
- 2) 金井正光編著：臨床検査提要(改訂第30版), p931 ~ 935.

表4 同時および日間再現性  
Simultaneous and daily repeatability

#### (A) 同時再現性

	Simultaneous repeatability		人全血検体
	検体 1	検体 2	検体 3
n	15	15	15
Mean	0.3	1.0	6.0
S.D.	0.02	0.02	0.17
CV(%)	5.31	2.21	2.81

#### (B) 日間再現性

保存日数	Daily repeatability				人全血検体
	室温		冷蔵		
	L	H	L	H	
0日	1.3	6.3	1.3	6.3	
	1.2	6.7	1.2	6.7	
1日	1.3	6.2	1.3	6.2	
	1.2	6.7	1.2	6.3	
2日	1.2	6.5	1.2	6.7	
	1.2	6.6	1.2	6.7	
Mean	1.2	6.1	1.3	6.4	
	1.2	6.3	1.2	6.6	
S.D.	1.2	6.7	1.3	6.4	
	0.04	0.24	0.05	0.2	
CV(%)	3.6	3.6	4.2	3.1	

単位: mg/dl

#### 山尾泰生

Yasuo YAMAO

医用システム開発部 チームリーダー  
1993年入社  
血球計測システムの開発



#### 奥成博

Narihiro OKU

医用システム開発部 マネージャー  
1982年入社  
血球計測システムの開発

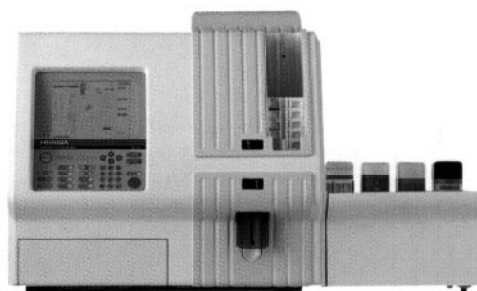


#### Henri CHAMPEIX

R & D Mechanical Engineer  
ABX S.A.



## *Defining the Reticulocyte Analysis : The VEGA Retic*



Anemia is the most frequent pathological circumstance encountered in the practice of Hematology. The various tools aiming at the etiological diagnosis of anemia are based on precise rules. One of these rules recommend the reticulocyte count as the first line parameter for the diagnosis of non microcytic anemia.

Reticulocyte counting with the manual method is still the reference method, but is time - consuming and rather imprecise in practice, mainly due to the difficult visual recognition of reticulocytes and despite the NCCLS recommendations [1] for the reticulocyte counting. This explains why new fully - automated techniques, combining particle sizing (blood cell volume) along with fluorescence technology (RNA content) are delivered on the market.

The best top level cell counter would then include the following analytical capabilities : complete blood cell count, leukocyte differential and reticulocyte analysis in a fully - automated mode.

Since May 1997, ABX VEGA Retic fulfill these criteria, allowing the worldwide laboratories to improve their diagnostic efficiency.

### 網状赤血球計測機能付 自動血球計数装置(VEGA Reticle)

網状赤血球検査は非小球性貧血の最も重要な診断項目である。ABXは、煩雑で、精度に欠ける用手法に代わり、粒度分布測定法と蛍光分析法とを組み合わせ、血球計数、白血球の差分計数、網状赤血球分析の全てが可能な完全自動網状赤血球計数装置 VEGA Retic を開発した。

#### <測定原理>

本装置は網状赤血球分析法として最も定評ある次の分析法を採用している。

- 核酸(染料)による着色
- 開口部におけるインピーダンスによる容積の測定
- 蛍光強度定量化法による赤血球の RNA 含量の測定
- 核酸-染料としてチオゾールオレンジを適用
- ダブル流体力学的連続法(DHSS)を採用
- 網状赤血球パラメタを広げた

#### <評価>

米国臨床検査協議会(NCCLS)の推奨を受けて大学病院での評価結果は、感度、精度ともに良好である。また、用手法(New Methylene Blue)や、フローサイトメトリ法を使った他社製品の測定結果とも良く一致している。

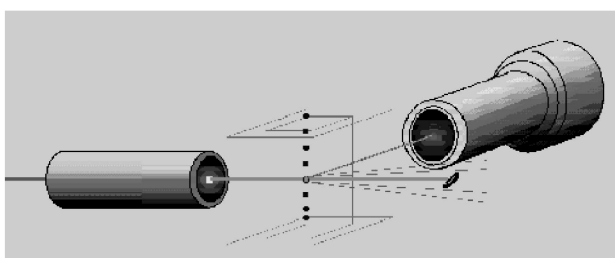
## ■ Analytical principle of the VEGA Retic

The VEGA Retic uses the most recognized techniques to analyse reticulocytes. Three methods are sequentially applied to each cell :

1. Staining with a nucleic acid - specific dye,
2. Volume determination using aperture impedance,
3. Erythrocyte RNA content measurement using fluorescence intensity quantification.

However, the VEGA Retic associates some new technological and analytical improvements for the fully - automated reticulocyte analysis :

1. Use of the most referenced nucleic - acid dye : Thiazole Orange,
2. Use of the Double Hydrodynamic Sequential System or D.H.S.S.



3. A broad range of reticulocyte parameters :
  - Reticulocyte count in absolute count (RET# G/L) and percentage (RET%)
  - Corrected Reticulocyte Count (CRC%), a reticulocyte parameter taking in account the intensity of anemia of the reticulocyte count interpretation [2],
  - Reticulocyte Maturation Classes (RETH, RETM and RETL in % and ratios), which are very useful parameters for the follow-up of specific treatments such as Erythropoietin therapy or Hematopoietic Stem Cell Transplantation [3],
  - Mean Fluorescence Index (MFI%), a parameter similar to Dr. Bruce Davis's RMI [4] that quantifies the fluorescence intensity of reticulocytes, whatever the number of reticulocytes to be counted.

## ■ Evaluation of the VEGA Retic

The results of the first evaluations by University Hospitals (following NCCLS recommendations) are good and demonstrate a good linearity and sensitivity (going to RET# values below 20G/L,  $r = 0.95$ ) and a good precision.

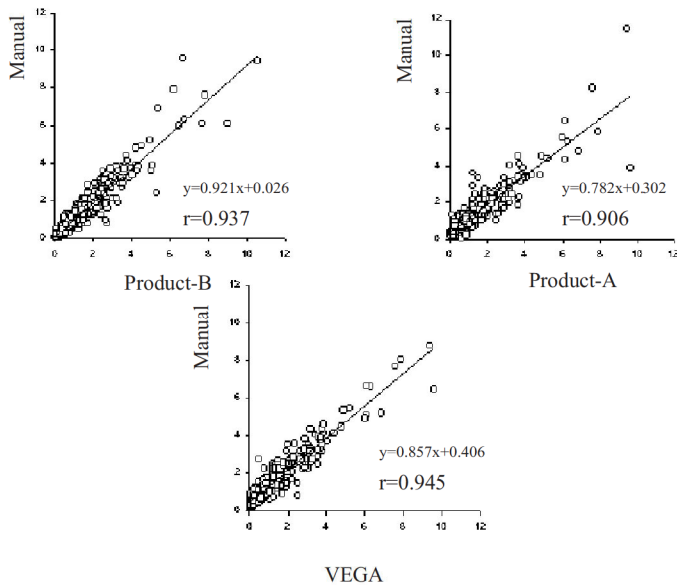
Within - run imprecision (three different samples ; 18 runs per sample).

		Reticulocytes MFI	Ret L	Ret M	Ret H	
		%				
Low value	mean	0.33	13.13	87.12	8.52	4.35
	CV%	12.79	22.19	5.97	52.54	81.47
Medium value	mean	2.13	22.79	73.96	18.97	7.07
	CV%	9.42	15.89	7.86	18.77	48.10
High value	mean	3.22	25.58	69.57	21.79	8.64
	CV%	4.79	11.16	7.02	13.01	27.83

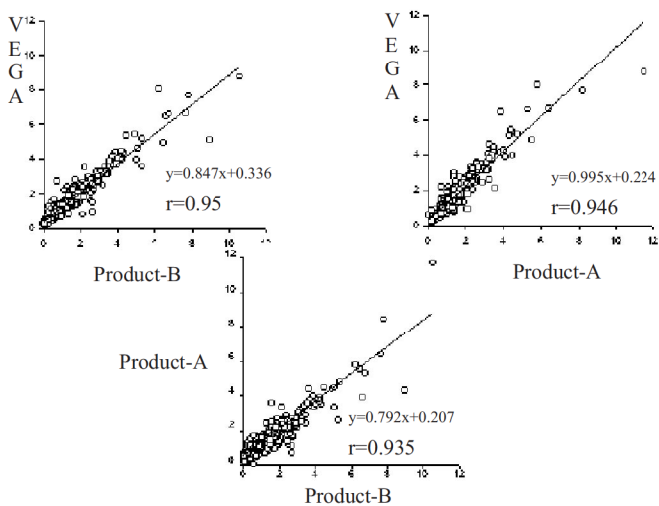
The agreement with manual methods (New Methylene Blue), and other two company's (product-A & product-B) using classical fluoro - flow cytometry are very good .

These data confirm the good intrinsic performances of the VEGA Retic as well as its excellent analytical capabilities. Clinical evaluations of the VEGA Retic are currently undertaken to demonstrate its performances in the clinical daily practice.

Dr. Didier LAKOMSKY, ABX SA  
Kazunori YOSHIOKA, HORIBA Ltd.



Correlation studies between the manual method (NMB), product-A, product-B and the VEGA Retic for RET%.



Correlation studies between the VEGA Retic and product-A, VEGA Retic and product-B, and product-A with product-B.



Feature Article  
特集論文

# 全自動化学発光酵素免疫測定装置 ルミノマスター 1000

## Fully Automated Chemiluminescent EIA System ; LUMINOMASTER™ model LEIA-1000

澤田喜行 奥村知史 吉野秀俊\* 河野 猛

(\* 三共株式会社)

### 要 旨

免疫血清検査における自動分析装置は、検査センターおよび大規模病院検査部を対象とした大型装置と、大型装置のバックアップないしは疾患別専用装置を対象とした小型装置との二極化傾向にある。

堀場製作所は三共株式会社と共同で1992年に開発した国産初の全自動化学発光酵素免疫測定装置ルミノマスター 2000 に続き、この度卓上型のルミノマスター 1000 を製品化した。本装置は、ルミノマスター 2000 と共通の専用試薬を使い、簡便な操作で迅速な測定が可能のため中規模の病院などに最適な免疫測定装置である。

### Abstract

In the field of automated immunoassay systems, the trend has been toward dipolarization into large-sized equipment intended for use in central laboratories and major hospitals, and downsized equipment designed for back-up of larger one or for specialty equipment applicable to specific diseases. HORIBA Ltd. has commercialized a desk-top Fully automated chemiluminescent EIA system, LUMINOMASTER 1000, following LUMINOMASTER 2000, Japan's first automated apparatus of its kind which was developed in 1992 in joint developed with Sankyo Co., Ltd. Featuring simple operation and rapid measurement as well as the usability of the same reagent as LUMINOMASTER 2000, this new product is ideal for applications in medium-sized hospitals.

## 1. はじめに

近年、免疫血清検査装置は、他の生化学検査装置と同様に、迅速、簡便、かつ高精度の要求が高まっており、酵素免疫測定(Enzyme Immuno-Assay:EIA)の分析方法では、蛍光EIA、化学発光EIA、電気化学発光EIA<sup>1)</sup>等、高感度、迅速測定を目的とした新しい技術が登場している。

当社が1992年に開発したルミノマスター 2000 シリーズ<sup>2)</sup>は、専用試薬として、腫瘍、甲状腺機能、肝炎、糖尿病マーカーなど27項目が用意されており、大規模病院の検体搬送システムへの接続も含めて、大型の免疫血清検査装置として広く医療現場で使用されている<sup>3)</sup>。

最近、中小規模の検査現場では、疾患別検査専用装置として装置の小型化、迅速化、操作性の簡便などの要望が増えている。

ルミノマスター 1000(図 1)は、このような市場からのニーズに基づき限られた検査スペースでも設置可能な卓上型として開発した、全自動免疫測



図 1 全自動化学発光酵素免疫測定装置  
ルミノマスター 1000  
Fully automated chemiluminescent EIA system :  
LUMINOMASTER Model LEIA-1000

定装置である。機能的には6項目のランダムアクセス測定、自動再検査、自動希釈及び前回測定値からの最適希釈倍率設定、ポーズによる追加測定、あらゆるアッセイ法への対応等、更にオプションとしては検体搬送システムへの直接接続、真空採血管(採血容器)用サンプラーなど、小型化したにもかかわらず大型機並みの機能を搭載している。

## 2. 装置の構成と特長

### 2.1 測定原理と免疫反応フロー

ルミノマスターは固相化抗体チューブを用いたヘテロジニアス化学発光酵素免疫測定法を測定原理としている<sup>4)</sup>。免疫反応フローを図2に示す。

ルミノマスター専用試薬の免疫反応手順は項目により異なるが、全反応時間を統一することで同時に測定することができ、ランダムアクセス機能を可能にしている。

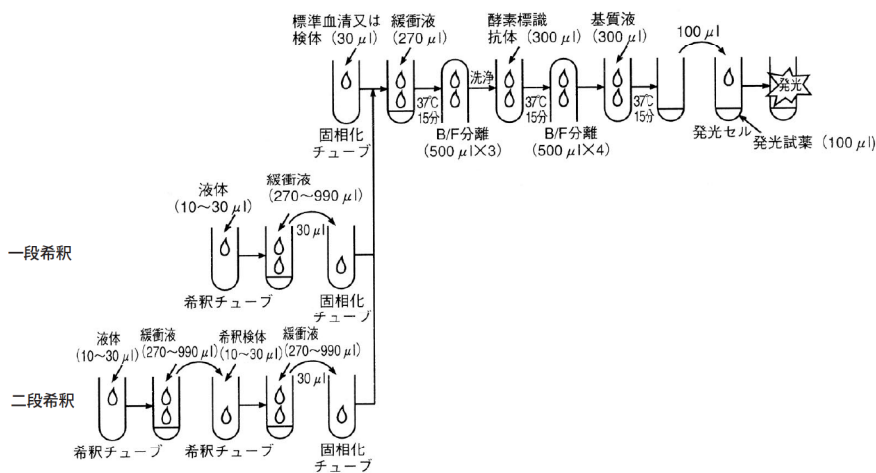


図2 免疫および酵素反応フロー  
Flow of enzyme immuno reaction

### 2.2 装置の構成と特長

ルミノマスター1000の装置構成は、検体架設用オートサンプラー、専用試薬保管庫、固相試薬搬送機構を兼ねたインキュベータ、9種類の分注器及び分注ノズル、化学発光検出部からなる反応・測定部と、検体測定条件入力・測定結果・測定状態表示をするためのカラー液晶タッチパネルおよび小型キーボードからなる操作部とで構成される。

ルミノマスター1000には次の特長があげられる。

- ①最大6項目の検査項目を自由に選択可能 (ランダムアクセス機能)
- ②操作画面に10.4インチカラーLCDタッチパネルを採用。画面内でのキー操作及び測定結果の編集が可能。OSにはWindowsNT\*を使用。
- ③採血管貼付けバーコードから検体測定情報を読み取り測定条件を入力。
- ④標準校正データのバーコード入力により校正測定を簡略化。
- ⑤反応測定時間が短い(30分)。
- ⑥検体サンプリング時のキャリオーバーを回避するための特殊試薬による検体

プローブ洗浄。

- ⑦B/F分離(未反応物質の洗浄)工程の強化。

- ⑧従来機使用専用試薬との共通化。これら以外に、試薬の保冷機能、2チャンネル検出器による広いダイナミックレンジ、自動希釈、自動再検、前回測定値からの自動希釈倍率設定等従来機に搭載されている特長も備えている。

ルミノマスター1000の測定・反応部を図3に、主な仕様を表1に示す。



図3 反応・測定部  
The reaction and measurement chamber

\* Windows NTはMicrosoft社の登録商標です。

表1 ルミノマスター 1000の主な仕様  
Main specifications of LUMINOMASTER 1000

分析方法	ヘテロジニアス化学発光酵素免疫測定装置	
測定方法	測定	2ステップサンドイッチ法 (2SS) 1ステップ競合法 (1SC) 2ステップ競合法 (2SC) 1ステップサンドイッチ法 (1SC) サンドイッチ法と競合法との同時測定
	反応時間	全反応時間 45分・30分の選択可能 (但し、45分/30分法の混在不可)
同時測定	ランダムアクセス方式による最大6項目の同時測定可能	
処理能力	30秒/テストにて最大120テスト/時間 (但し、2段希釈を必要とする場合は、60秒/テスト)	
検体セット方式	検体架設	ラック方式 10検体/ラック (専用ラック) 架設数 一般検体60検体 (6ラック) 至急検体1検体 (専用架設位置)
	サンプルリング方式	サンプルリング量 検体サンプルリング時 30, 50, 100 μl 希釈サンプルリング時 10, 20, 30 μl
	自動希釈倍率	1段希釈 10, 20, 50, 100倍 2段希釈 200, 500, 1000, 2000倍 5000, 10000倍
試薬セット方式	固相化抗体 (抗原) 試薬最大150テスト分搭載 酵素標識試薬、基質液、発光試薬 (冷蔵保存)	
測光方式	検出器 高感度用、低感度用の2チャンネル検出 直接発光強度検出 (化学発光量時間積分)	
入力方式	LCDのタッチパネル、汎用キーボードからの入力 ホストCPUからの測定情報オンライン入力	
出力方式	測定結果の画面表示、プリンター印字 ホストCPUへの測定結果オンライン出力	

### 3. 装置の構成

#### 3.1 化学発光検出部

免疫反応後の酵素反応によって生成した過酸化水素溶液と、ルミノール発光試薬を積分球内に設置した測定セル内で混合させ発光する。図4に発

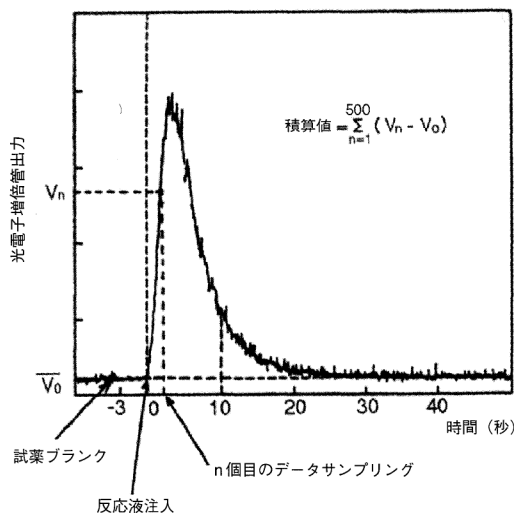


図4 化学発光曲線  
Chemiluminescence reaction curve

光反応曲線を示す。光電子増倍管を用いて20msecごとに測定し10秒間の積算値を発光量とした。正常検体と異常検体で濃度範囲が異なる腫瘍マーカーや感染症マーカー、ホルモン等の測定のため本装置では、広いダイナミックレンジを確保するため低感度領域と高感度領域で感度の異なる2個の光電子増倍管を用いた。検出部内での化学発光反応の温度影響を防ぐために、化学発光検出部と発光試薬分注ノズルおよび測定セル洗浄液用の分注ノズルは37℃±0.5℃で恒温制御を行っている。本装置では1×10<sup>-8</sup>～1×10<sup>-3</sup>mol/Lの過酸化水素水を測定できる。過酸化水素標準液による検量線を図5に示す。



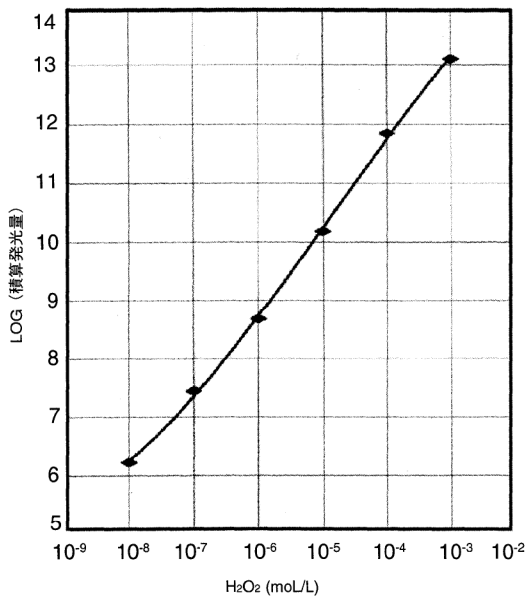


図5 過酸化水素標準液による検量線  
Calibration curve of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> standard solution

### 3.2 インキュベータと固相試薬搬送部

免疫及び酵素反応を促進するため、インキュベータは固相試薬内の反応液温度を 37 ± 0.5℃ 恒温制御している。インキュベータの搬送ベルトは、30 秒毎に 1 ピッチ分ずつ移動と攪拌(パイプレーション)を繰り返し、固相試薬を各反応過程の処理部へ移動する。なお、インキュベータ内の搬送ベルトは小型化するために手前側と奥側の 2 連構造で一つの駆動軸で同時に動作する。さらに、手前側と奥側のベルトへの固相試薬の移動は 2 個の受け渡し機構部で行う。固相試薬のストッカー部からインキュベータ部への搬送はバキュームチャックで行なう。

### 3.3 サンプリングノズル部

検体サンプリングノズルには検体キャリオーバーを防ぐため、静電容量型液面検知機能を組み込んでいる。またノズル機構設計は回転軸と上下軸を同軸とした機構部を採用することで小型化をはかっている。本装置に搭載している各ノズルの回転上下機構は全て同じ構造とし共通化した。

### 3.4 分注器

本装置には 3 種類の容量を持つ分注器が 10 本ある。シリンジ部とピストン部のシール部は、耐久性をよくするためにテフロンリングと Oリングを用いスプリングで常に一定圧で締める構造とした。

### 3.5 機構部制御システム

装置全体の小型化と各機構部ユニット(6 ユニットで構成)のアクセススピードの向上と機構部ユニット間のハーネス結線を簡素化するために、各機構部ユニット毎に CPU を組み込んだアークネットシステム(シリアルバス配線)を採用した。本装置のシステム制御構成を図 6 に示す。

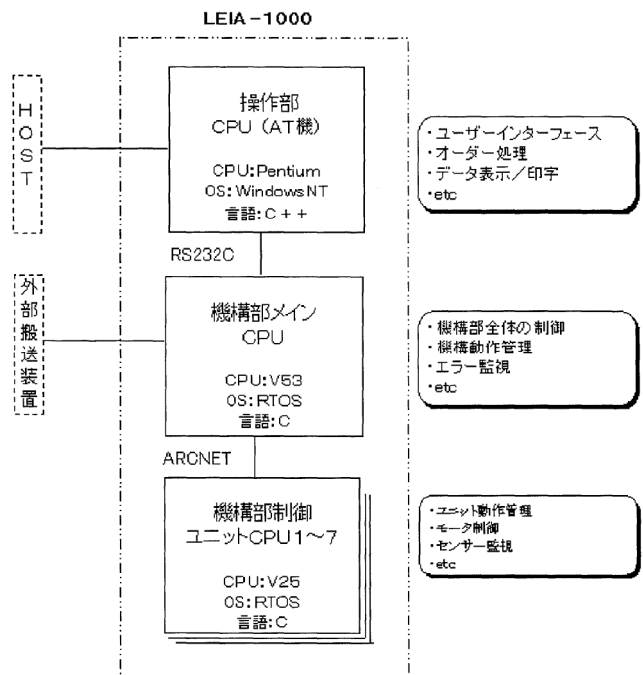


図6 ルミノマスター 1000 の制御システム  
Control system LUMINOMASTER 1000

### 3.6 操作画面及び表示画面

最近の自動分析装置では、操作、表示画面にタッチパネルを採用するものも多くなってきた。本装置でも 10.4 インチカラー液晶タッチパネルを採用し、操作キーを省略し、すべて画面内で処理できるよう操作の簡略化をはかった。また、装置メンテナンス時や日常操作以外の処理にたいしてはフルキーボードを内蔵している。代表的な操作画面を図 7 に示す。

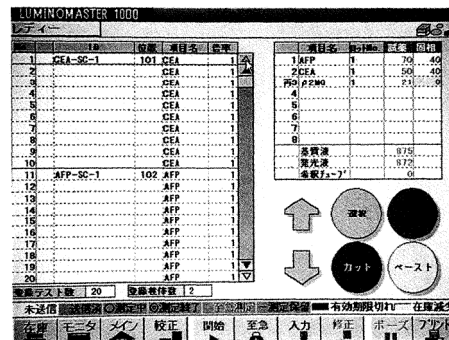


図7 代表的な操作画面  
Typical control view

#### 4. 基本性能の評価

##### 4.1 検量線

測定項目で腫瘍マーカーのひとつであるAFP( $\alpha$ -フェトプロテイン肝臓癌マーカー)の検量線を図8に示す。AFPの場合、測定濃度範囲は0.5~1000 ng/mlで専用のキャリブレーターが用意されている。検量線は発光量および濃度の対数値を3次回帰によりカーブフィッティングを行う。

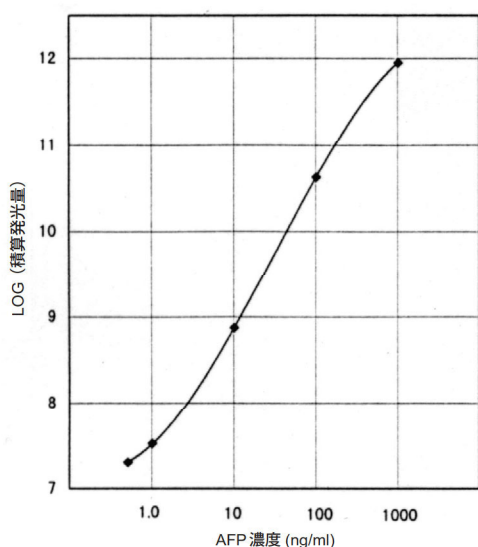


図8  $\alpha$ -フェトプロテイン(AFP)の検量線  
Calibration curve of AFP

##### 4.2 同時再現性

AFPの同時再現性の結果を表2に示す。低濃度・中濃度・高濃度の管理血清で変動係数は3.51%以下と十分な信頼性が確認できた。

表2 AFPの同時再現性

Simultaneous repeatability of AFP

測定回数	低濃度 (ng/ml)	中濃度 (ng/ml)	高濃度 (ng/ml)
1	11.15	36.17	105.86
2	11.82	34.61	106.95
3	11.57	34.69	106.19
4	11.96	33.90	109.24
5	11.58	35.94	106.23
6	12.12	35.85	107.49
7	12.27	34.90	106.97
8	11.74	34.60	106.13
9	11.36	33.69	106.40
10	12.49	36.28	111.17
平均値	11.81	35.06	107.26
標準偏差	0.41	0.94	1.69
変動係数 (%)	3.51	2.68	1.57

##### 4.3 キャリオーバー

自動免疫測定装置における検体採取時のキャリオーバー(次検体への前検体の持ち込み)は装置性能上問題となることが多い。本装置の検体サンプリング部は固定式のノズルを使用している為、測定毎にキャリオーバーを防ぐ為の洗浄機能が必要となる。本装置のノズル洗浄機構を図9に示す。サンプリングノズルを次亜鉛素酸ナトリウムなどのアルカリ系の洗浄液を溜めた洗浄ポットに浸し、洗浄液を繰り返し吸引吐出することによって、直接検体と接触するノズルの外壁および内面を強力に洗浄することができる。本装置にてAFPの低濃度検体と高濃度検体を繰り返し測定した結果を図10に示す。その結果高濃度検体の低濃度検体への持ち込み量は $2.16 \times 10^{-4}\%$ 以下であった。以上の結果、検体採取時のキャリオーバーは実用上問題ないことを確認した。

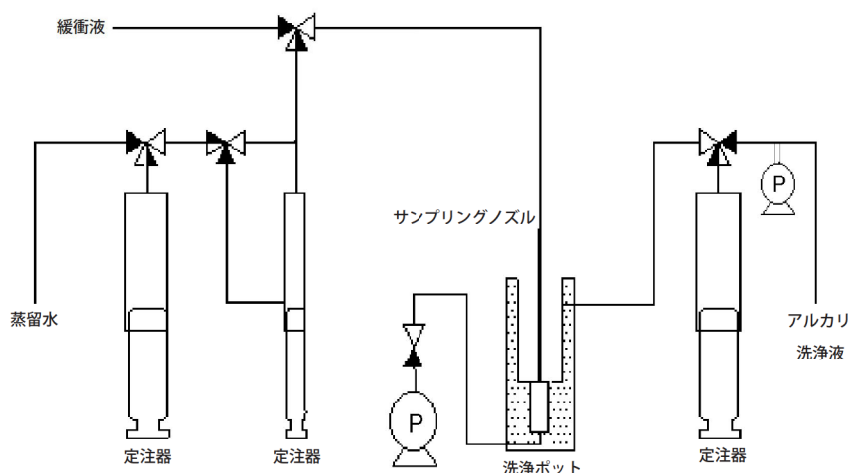


図9 ノズル洗浄機構  
Rinsing mechanism of sampling nozzle

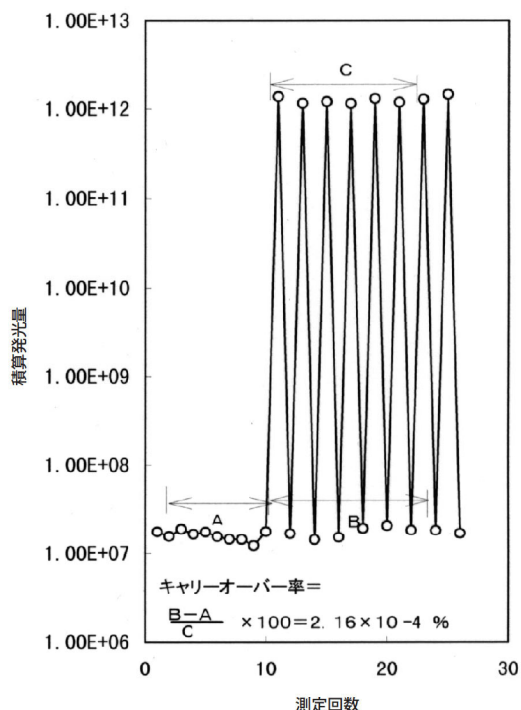


図 10 APF の繰り返し測定によるキャリーオーバーの確認  
Curry-over test result by repetitive measurement of APF

## 5. ルミノマスター専用試薬の項目

ルミノマスター専用試薬は腫瘍マーカー，甲状腺マーカー，感染症マーカー，心筋マーカー，糖尿病マーカーアレルギー疾患マーカー，婦人科ホルモンなど疾患別に合計 27 項目ある。

## 6. まとめ

ルミノマスター 1000 は，大型機並みの機能・能力を維持しながらも装置の小型化を実現した。また，操作性の良い 10.4 インチカラー液晶タッチパネルの採用や試薬項目を拡大したことにより，中規模病院における免疫血清検査用，疾患別検査専用機，大型機のバックアップ用として幅広い用途を期待している。

## 参考文献

- 1) Massey R J, Powell M J, Dressick W J, et al. Electrochemiluminescent Rhenium Moieties and methods. 国際公開特許番号 W089/04302, 1989.
- 2) 河野 猛, 澤田喜行 "全自動化学発光酵素免疫装置ルミノマスター™LEIA-2000 -構成と機能-", Readout, 12, 35-42(1996)
- 3) 河野 猛, 澤田喜行, 寺田邦夫, 高橋弘明 他, "化学発光酵素免疫測定装置ルミノマスター2000型の検体搬送システムへの接続", 日本臨床検査自動化学会誌(JJCLA), 18, 364(1993)
- 4) Ikegami T, Yamamoto M, Sekiya K, Saito Y, Maeda M and Tsuji A.; The development of Lumimomaster™, a fully automated chemiluminescent enzyme immunoassay system. J.Biolumin. Chemilumin. 219-227, 10, 4(1995)

## 澤田喜行

Yoshiyuki SAWADA

医用システム開発部 ジョブリーダー  
1980 年入社  
医用検体検査装置の開発設計



## 奥村知史

Satoshi OKUMURA

医用システム開発部  
1992 年入社  
医用検体検査装置の開発設計



## 吉野秀俊

Hidetoshi YOSHINO

三共株式会社  
医療品部 開発課 係長  
1980 年入社  
医用検体検査装置の開発



## 河野 猛

Takeshi KONO

医用システム開発部 副部長  
1981 年入社  
医用検体検査装置の開発





## 超音波による海綿骨特性の測定

## Ultrasonic Measurement of Trabecular Bone Characteristics

須崎琢而

## 要旨

急速な高齢化の進展に伴い、骨粗鬆症が重大な社会問題となっている。最近、骨粗鬆症の診断法として超音波法が注目されているが、従来の放射線法との相関が必ずしも十分にとれていない。筆者らは、海綿骨の超音波伝播特性を解析し、骨構造情報を含む新しい骨粗鬆症の超音波診断法の可能性を見出した。

## Abstract

With increasing trends toward a graying society, osteoporosis has gone beyond a mere disease, and has become a social problem. Of late, the ultrasonic method has attracted attention as a diagnosis of that disease, but correlation between the ultrasonic method and the conventional radiation method have been established only to an insufficient degree. As a result of analysis of the ultrasonic propagation characteristics of trabecular bones, the authors have found a novel ultrasonic method which is designed to diagnose osteoporosis and which also serves as a means of providing bone structure information.

## 1. はじめに

社会の高齢化に伴い骨粗鬆症患者は増加の一途をたどり、現在500万人ともいわれ、この疾患は社会的にも重大な問題になってきている。

ところで骨粗鬆症は加齢に伴って進行する骨の脆弱化によって、特に脊椎椎体骨折、橈骨遠位端骨折、大腿骨頸部骨折などが発症しやすくなった疾患と定義されている。

この疾患の診断法は従来からX線等の放射線を用いるDEXA(dual X-ray Absorptiometry)、SPA(Single Photon Absorptiometry)で骨量を測定するのが主流である。これはX線等の骨を含む生体組織での透過・吸収が正確に定量測定できることから、患者の骨塩量を客観化する診断法として定着している。

一方、骨の強度は骨量のほかに骨質が大きく関与しているため、骨量定量法が必ずしも有効ではないという最近の考えと、DEXA等の被曝の問題から、最近、超音波測定法による骨粗鬆症診断が注目を集めている。

しかし、従来の超音波測定法による骨粗鬆症診断では、測定法自体は構造を含めた骨質を計測す

るにもかかわらず、ここに重点を置かず、むしろDEXAと同様の骨量定量として計測・表示しているため、必ずしもDEXAによる測定値と良好な相関が得られない場合がある。

今回、骨粗鬆症で骨折し易い大腿骨頸部や橈骨遠位端に豊富に存在し、骨粗鬆症による骨の減少を顕著に反映する骨組織といわれている海綿骨に注目し、その超音波伝播特性を調べた。その結果、従来の測定原理と異なり、骨構造パラメータをも包含し得る理論に基づく、新しい超音波方式の骨粗鬆症診断法の可能性が示唆されたので紹介する。

## 2. 従来の超音波式測定法および測定対象

## 2.1 従来の測定原理

現在市販されている主な超音波方式の骨量測定装置の基本的測定原理は下記に説明するように、ひとつは超音波伝播速度(SOS)であり、もうひとつは超音波減衰係数(BUA)を用いるものである。

## (1)SOS(Speed of Sound)

超音波伝播速度は下記の関係式から判るYoung

率と物質の密度によって規定される。

$$\text{Young 率} = K \times \text{Density}$$

$$\text{SOS} = (K \times \text{Density})^{1/2}$$

K: 物質固有の定数

一般に骨密度の増加に伴って Young 率が増加し、音波は弾性の低い硬い骨ではより速い伝播速度を示す。このことから、より骨量の多い骨ではより大きい超音波伝播速度を得ることになる。

このSOS測定原理により骨粗鬆症の骨量減少を測定する。

## (2)BUA(Broadband Ultrasound Attenuation)

1984年Langtonによりこの基本的概念が紹介された<sup>1)</sup>。超音波はある密度をもった物質を透過する際には吸収によりその振幅が減少するが、この減衰する程度は透過する音波の周波数に依存する。この減衰率VS周波数の傾き(dB/MHz)が骨硬度を反映し、骨密度が高い程この傾きBUA(dB/MHz)が大きくなることを利用する。すなわち骨粗鬆症で骨量が減少するとこのBUAが小さくなるのでこれを診断のパラメータとして用いる。

## 2.2 測定対象

市販されている超音波方式の骨量測定装置の測定対象は踵骨が多い。骨の主体をなす骨質のうち海綿骨は皮質骨に比べ骨梁表面積が極めて大きく骨の代謝回転が早いことから、骨の減少の開始に対する反応が早期に出現する骨組織であると考えられている。

踵骨は海綿骨が比較的多く含まれているところから測定対象に選ばれている。

## 3. 海綿骨の超音波伝播特性

私たちは2.2項に記述した理由により骨の減少の開始に対する反応が早期に出現する点、骨粗鬆症で骨折し易い箇所すなわち脊椎椎体、橈骨遠位端、大腿骨頸部には特徴的に多く含有されている点から海綿骨の特性と骨粗鬆症の関係に注目し基礎的実験から始めた。

### 3.1 基礎実験システム

牛の大腿骨の下端部から切り出した海綿骨を実験材料として用いた。図1に示す測定系で水中(24℃)に海綿骨の試料を設置しパルス音波を送波した後、試料を伝播した超音波波形をハイドロホンによって観測した。

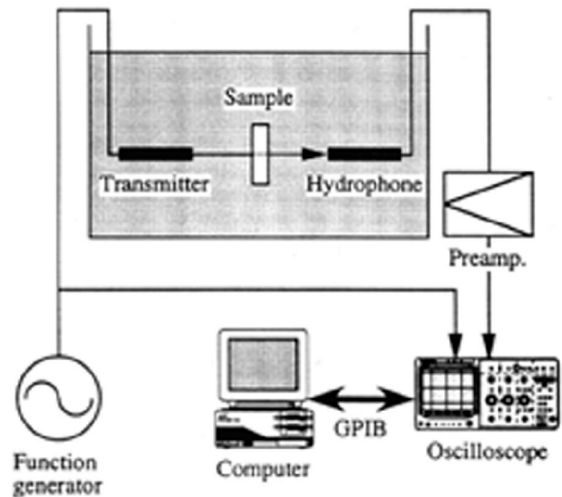


図1 基礎実験に用いた測定系

Experimental arrangement for observing the propagation of ultrasonic pulse in trabecular bone specimen

### 3.2 実験での測定結果

一般的には海綿骨の試料を伝播した超音波波形は図2(B)に見られるように一見、一波のみの波形であるが、骨軸方向(Z軸方向)に試料を設置すると図2(A)のように二波の波形が観察される。この二波のうち、速い方の第一波(今後、高速波と呼ぶ)の音速は1800m/sで海綿骨の骨質の音速に近い。また遅い方の第二波(今後、低速波と呼ぶ)の音速は1400m/sで液体の骨髄部の音速に近い。

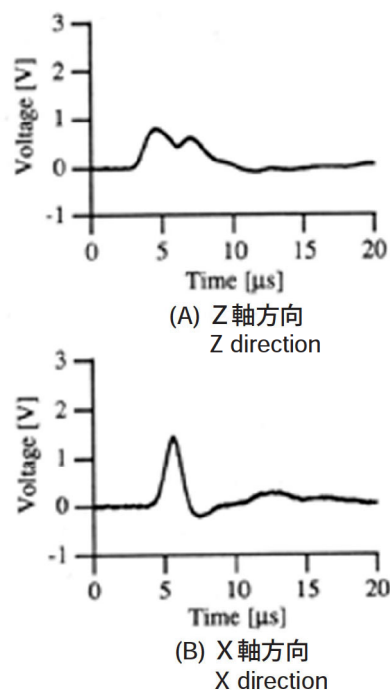


図2 ハイドロホンによる伝播波形の観測

Received waveforms traveling through trabecular bone of high density

### 3.3 伝播波形の解析

海綿骨は多孔性構造を形成する骨質部とその内腔を満たす骨髓部から構成される。

一方, Biotは多孔性飽和媒質中の音波伝播理論を提案し, 高速波と低速波の二つの圧縮波(縦波)の存在を予測していた<sup>2,3)</sup>。

今回, 私たちが見出した正弦波送波による典型的な海綿骨伝播波形(図3)をこのBiotの理論式に適用してみたところ, 比較的よく適合することが判った(図4)。すなわち伝播波形の二波と海綿骨の密度(体積比)との密接な関連が裏付けられた。

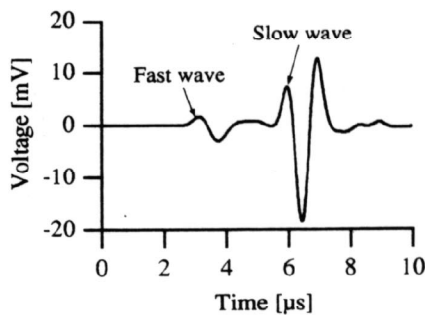


図3 Z軸方向に音波を伝播させて観測される波形<sup>4,5)</sup>  
Pulsed waveform at 1MHz traveling through trabecular bone

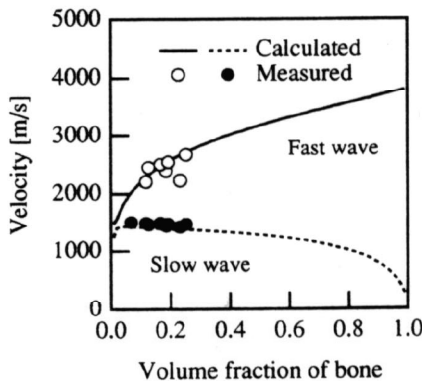


図4 高速波および低速波の位相速度と体積比の関数(計算値と測定値)<sup>4,6)</sup>  
Propagation speeds of fast and slow waves in trabecular bone at 1MHz as a function of bone volume fraction

### < 伝播波形 >

$$v^2(\text{fast, slow}) = 2(HM - C^2) / (M\rho + H_m - 2C\rho_f) \pm J$$

$$J = [(M\rho + H_m - 2C\rho_f)^2 - 4(HM - C^2)(\rho_m - \rho_f^2)]^{1/2}$$

ただし, H, C, MはBiotにより導入された等価的な弾性定数。

### < 骨密度 >

$$\rho = (1 - \beta) \rho_s + \beta \rho_f$$

ただし,  $\beta$ : 間隙率,  $\rho_s$ : 固体の密度,  $\rho_f$ : 流体の密度

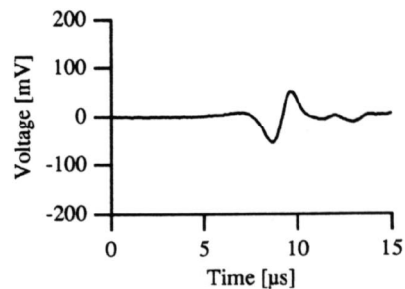
## 4. in situ 橈骨中の伝播波形

### 4.1 骨粗鬆症患者の伝播波形

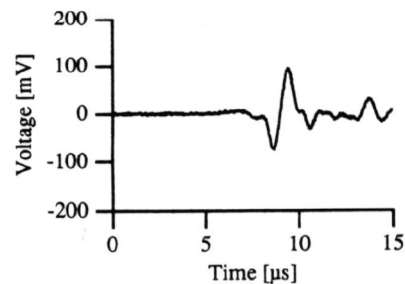
私たちは上記基礎実験後, 実際に被験者として健常者と骨粗鬆症患者の橈骨遠位部において超音波伝播波形を測定した。

なお計測は二乗余弦波の送波波形を電気入力し送波用トランスデューサより送波し, 送波用と同型の受波トランスデューサで受波した。

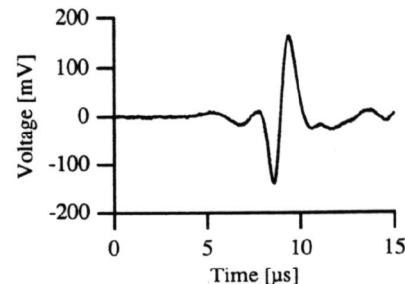
健常者(22才, 男性)の例を図5(A)に示すが, 橈



(A) 健常者(22歳, 男性)  
Normal man (age:22)



(B) 骨粗鬆症患者A(58歳, 女性)  
Osteoporotic patient A (Woman, age:58)



(C) 骨粗鬆症患者B(74歳, 女性)  
Osteoporotic patient B (Woman, age:74)

図5 骨粗鬆症患者の波形  
Ultrasonic waveforms observed on normal man and osteoporotic patients



骨中の超音波伝播波形は極性反転した正弦波一波に近い波形であることが判る。

一方、骨粗鬆症患者A(58才,女性)および骨粗鬆症患者B(74才,女性)の超音波伝播波形を図5(B)(C)に示す。

骨粗鬆症患者の波形には正弦一波の前に小振幅の低周波の波が見られる。また、患者A, BのDEXAでの測定値は各々0.745 g/cm<sup>2</sup>, 0.574 g/cm<sup>2</sup>と患者Bの方が骨量が少なかった。そこで骨量の少ない患者Bの波形は患者Aに比べ第2波の振幅が大きいことも判る。

#### 4.2 骨構造と伝播波形の関係

健常者と骨粗鬆症患者の橈骨中の超音波伝播波形の変化について、前述の基礎実験結果に基づいて次のように解釈することができる。

健常者の骨梁は網目状である(図6(A))ため、高速波と低速波の速度が接近し時間的に重畳するため、一波のように見える(図5(A))。骨粗鬆症が発症すると、縦走する骨梁のみ残る(図6(C))。この骨梁方向に超音波が伝播すると、高速波と低速波の速度差が大きくなり、それら二波は時間的に分離して観測できる(図5(B))。さらに骨粗鬆症が進行すると、骨梁幅が減少し骨髄の割合が増加する(図6(D))。その結果、低速波の振幅が大きくなる(図5(C))。

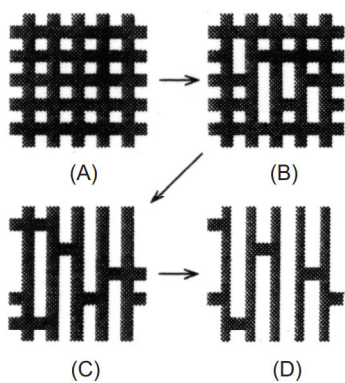


図6 加齢による骨量減少の機構<sup>6)</sup>  
(A)→(B)→(C)→(D)  
Change of trabecular pattern by aging

このように、健常者と骨粗鬆症患者の橈骨中の超音波伝播波形の相違は、骨梁減少にともなう骨梁の構造変化によるものと考えられる。

#### 5. まとめ

- (1) 動物の海綿骨を用いた基礎実験より、海綿骨中の超音波伝播波形に高速波と低速波の二波が存在することを初めて見出した。これは多孔性飽和媒質中の音波伝播を論じたBiotの理論予測によく合致することが判明した。この結果は超音波伝播波形が海綿骨の密度を反映することを示すものである。
- (2) 健常者と骨粗鬆症患者の橈骨遠位部を対象に超音波伝播波形を測定した結果、両者の伝播波形に明確な相違が見られた。この波形の差はBiotの理論に基づいて骨梁減少にともなう骨梁の構造変化によるものと解釈できた。
- (3) 今回の基礎実験結果および骨粗鬆症患者等を用いた測定結果は、従来の超音波方式の骨量測定装置と異なり、新しい理論に基づいた海綿骨の構造変化も絡んだ密度を測定できることを示唆した。

#### 謝辞

本研究は同志社大学工学部の大谷 隆彦 教授および細川 篤 博士と共同で、また臨床面を京都府立医科大学、整形外科教室高井信朗講師のご協力で行なったものである。各先生に深謝致します。

#### 参考文献

- 1) Langton, C.M. et al, Eng. Med. 13, 89-91 (1984).
- 2) M.A. Biot, J. Acoust. Soc. Am. 28, 168-178 (1956).
- 3) M.A. Biot, J. Acoust. Soc. Am. 28, 179-191 (1956).
- 4) 細川, 大谷, 須崎, TECHNICAL REPORT OF IEICE US95-96.
- 5) 細川, 大谷, 平田, 日本音響学会論文集, 1035-1036, 1994
- 6) 細川, 大谷, 平田, 吉岡, 高井, 日本音響学会論文集, 1033-1034, 1995.

#### 須崎 琢而

Takuji SUZAKI, Dr.Sci.

医用システム総括部 シニアマネジャー  
理学博士  
超音波式骨塩計の開発



## コラム

## 色々なこと

自然界は色彩で満たされている。空、山河、樹木、草花、衣服、食物、建造物、すべての物象に億という色彩が満ち溢れている。自然現象から発生する色彩の組み合わせは、心地よく、人の気分を和らげられる。

また、人は洋服を身に着けるときの「このスーツにはこのネクタイ」「今日はパーティだから楽しく思い切り派手に」「今日はお客様に合うから少し地味に」と相手が心地よく感じてくれる色の組み合わせを考え、日常的に知らず知らずのうちに色彩感覚や個性的な感性に磨きをかけているのだ。

また、食べ物を盛り付けるときも、出し巻き卵にさやいんげんを添えるとか、サラダにはレタスとトマトに卵といったふうには、色の組み合わせを工夫する。色が綺麗に組み合わせると見ただけで生唾が出てくるほどおいしく見えるから不思議である。(もともと、希に見た目だけで味はいまひとつという場合もあって、がっかりすることもあるけれど)

わたしは日曜画家である。元来、怠け者の私にして最も長く継続している趣味である。絵を描くとき、物の形や構図は最も大切な要素であるが、それを生かすも殺すも色次第である。「色がピツタリはまれば、形も綺麗にみえるものだ」という画家も居るくらいである。観賞者に対する影響も大きい。

さて、見る人に心地好い色彩とはどんなものなのだろうか。色数が多くなると組み合わせの不調和が起りやすい。つまり、失敗する率が高くなる。色数は少ななくても色数があるように感じさせるのが理想である。

寒色、暖色、補色(反対色)が当を得たところに適当な面積で置かれていることが人を心地好くさせる。しかし、補色というのは色の組み合わせとしては、非常に難しい。

隣同志に広範囲に置いた場合、お互いを強調し過ぎて、刺激が強く眩しく感じるほどだ。補色の面積、位置を考慮し、うまくいった時、最高の効果、美しさが表現できる。

先日、テレビアニメのポケモンを見たたくさんの子供達が入院するという騒ぎがあった。

これも、補色の強い刺激によるものであった。使い方を間違えると色というのも怖いものだ。

さて、ホリバの製品にLAという粒度分布測定装置がある。この装置は、レーザ光(赤)とタンダステランブ(青)を光源に使い、その散乱強度から粒度分布を測定する。サンプルが強く着色し、これが光源と補色関係にあった場合、つまり、濃い緑や黄の時、サンプルに光が吸収されてしまい、測定が難しいことがある。こんな時には、測定条件設定のために私たち分析センターが知恵を搾りださなければならぬ。

そんなこんなでやっぱり、私にとって補色は公私ともに手怖いライバルである。

分析センター 小倉淑子

## 材料の課題解決に役立つ無機分析技術

### A Review of Analytical Methods for Inorganic Materials

玉置省三\*

(\*大阪府立産業技術総合研究所)

#### 要旨

無機材料に関する問題の解決や新技術の開発では、その表面や内部にどんな元素がどんな結合状態で存在するかを知っていることが前提になる。不要な元素を除去したり、必要な結合状態にしたりしなければならないからである。それを調べる方法は数多くあって、それぞれが得失をもつので、目的に合った方法を選ぶことが重要である。本稿では各分析法がどんな特徴を持ち、どんな場合に有用かを、分析サービスを利用する側の視点で述べた。

#### Abstract

When problems occur on inorganic materials in processing development or practical use, the solution begins with analyses of the materials. To make good use analytical results for these purposes, it is important to know the characteristics of many analytical methods. This paper divides them into three parts; those for the top-surface, surface layer, and bulk analyses, and reviews them from the standpoint of a user who is not well-acquainted with analyses.

#### 1. はじめに

材料の開発やトラブルの解決に当たり、露払いを演じるのは分析である。材料の該当箇所に不審な元素があれば、製造・処理工程のどこで入ったかを検討しなければならない。またその箇所によってはならない化学結合状態が見つかれば、工程をたどって、それがなぜ生じたかを考えればよい。

本稿では、分析技術の概要を利用者の視点で述べた。多くの分析法<sup>1)</sup>の中から最適の方法を選ぶとき、各方法の特徴が一見してわかる表が役立つ。また分析により何を知らたいかに関して、必要な項目を選んでいけば最適の分析法が決まるフロー図があれば重宝する。これらが本稿の主な内容である。各方法の詳細は別稿に譲り、どんな場合に有用かの例を示すにとどめた。

#### 2. 分析法の分類

無機材料の分析法は、励起源と信号源で分類されるのが常であるが、筆者は材料からどんな情報を取り出すか(何を測定するか)の観点から、表1のように分類している。こうすれば、一見するだけで、各々の分析法で材料について何がわかるのかが明らかになる。

①は全て質量分析法である。材料中の原子をイオンとして取り出し、その重さを測定して構成元素を決定する。②は原子内の電子準位(エネルギー)またはその差を測定して、構成元素や、原子の状態または位置を決定する。③は照射した電子またはイオンが、材料原子を励起したり、散乱されたりしたときに失うエネルギーが、原子の電子準位や重さで決まることを利用する。④は照射した電子線やX線が材料により反射されて起こる回折が、材料の結晶性に敏感であることを利用する。⑤は表面観察法である。(以下各分析法を表1のアルファベットによる略称で表す。)

#### 3. 最表面分析法

##### 3.1 AES

**【原理】**材料に高いエネルギーのイオンや電子、X線を当てると、そのエネルギーをもらって、図1のように材料原子から電子やX線が放出される。その中にオージェ電子がある。そのエネルギーと個数から材料の元素分析を行うのがAESである。

**【特徴】**AESはC, N, Oに対して感度が高く、最も広く使われている。AESは材料の最表面層の分析に適しており、微小部の分析や元素の2次元分布を得る

表1 無機材料の主要分析法(材料から取り出す情報による分類) ([は、同一または、ほぼ同一の分析法であることを示す。)

Classification of analytical methods for inorganic materials based on informations used for analysis [ shows the same kind of methods

①材料中の原子の重さを測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ SIMS (2次イオン質量分析法)</li> <li>・ IMA (イオンマイクロアナリシス)</li> <li>・ SNMS (スパッタ中性粒子質量分析法)</li> <li>・ SSMS (スパーク型質量分析法)</li> <li>・ ESD-MS (電子衝撃脱離質量分析法)</li> <li>・ TD-MS (熱衝撃脱離質量分析法)</li> <li>・ GD-MS (グロー放電質量分析法)</li> <li>・ ICP-MS (誘導結合高周波プラズマ質量分析法)</li> <li>・ AP-FIM(原子プローブ電界イオン顕微鏡法)</li> </ul>
②材料原子の電子の結合エネルギーを測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ AES (オージェ電子分光法)</li> <li>・ SAM (走査型オージェ電子分光法)</li> <li>・ XPS (X線光電子分光法)</li> <li>・ ESCA (エスカ)</li> <li>・ UPS (紫外光電子分光法)</li> <li>・ XFS (蛍光X線分光法)</li> <li>・ TXRF (全反射蛍光X線分光法)</li> <li>・ PIXE (粒子励起X線分光法)</li> <li>・ EPMA (電子線マイクロアナリシス)</li> <li>・ XMA (X線マイクロアナリシス)</li> <li>・ ICP-AES (誘導結合高周波プラズマ発光分光法)</li> <li>・ OES (光電測光式発光分光法)</li> <li>・ GD-AES (グロー放電発光分光法)</li> <li>・ AA (原子吸光分析法)</li> <li>・ EXAFS (X線吸収端微細構造解析法)</li> <li>・ DAFS (回折吸収スペクトル微細構造解析法)</li> </ul>
③励起子(プローブ)のエネルギー損失を測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ EELS (電子エネルギー損失分光法)</li> <li>・ IBS (イオン後方散乱法)</li> <li>・ RBS (ラザフォード後方散乱法)</li> <li>・ ISS (低速イオン散乱法)</li> </ul>
④材料からの反射波を検出する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ LEED(低速電子回折法)</li> <li>・ XRD (X線回折法)</li> </ul>
⑤材料表面の観察
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ SEM (走査型電子顕微鏡法)</li> <li>・ TEM (透過型電子顕微鏡法)</li> </ul>

(SAM)のにも威力を発揮する。AESの検出感度は表面分析法の中では低く、多くの元素で0.1~1%である。補正計算により、通例数%の誤差で定量することができる<sup>2)</sup>。深さ分析は、表面からサブミクロン程度までの浅い領域に限られる。

【用途】 AESは次のような場合に有用である

- ・高温の合金を低圧の酸素ガス中に置いたとき、表面組成が時間と共にどう変わるかを知りたい。
- ・合金の破断面に微小な析出物があり、その組成が均一かどうか確認したい。

・金属材料の破断の原因を解析するため、断面や介在物の組成を知りたい。

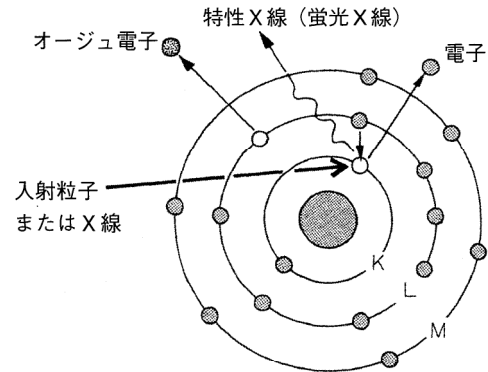


図1 原子構造モデルと粒子またはX線照射による電子およびX線の放出

Model of electron or X-ray emission from atom irradiated with charged particle or X-ray

### 3.2 SIMS(IMA)

【原理】 数100V~20kVに加速したイオン(通常はAr<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>)で材料表面のスパッタリングを行い、とび出す正または負のイオンの質量を測定して材料の組成を求めるのがSIMSである。1次イオンを細く絞って微小部分分析をする方法を特にIMAという。

【特徴】 SIMSの最大の特長は、微量成分の深さ分析ができる点である。またイオン像を利用すれば、成分元素の2次元分布を容易に知ることができる。現在では液体金属イオン源の採用で、サブミクロンの直径の1次イオンビームが得られるようになり、イオン像の画質が著しく向上した。定量では、複数の標準試料があれば、検量線法で誤差10%程度、相対感度係数法で誤差100%程度になる。標準試料がない場合、局所熱平衡プラズマモデルに基づく計算法が試みられており、低合金鋼、ステンレスやNi-Cr合金、Al合金等で誤差数10%の定量に成功している<sup>3,4,5)</sup>。

【用途】 SIMSは次のような場合に有用である

- ・ステンレスを酸洗いすると、メッキやスポット溶接の歩留まりが悪い。どうすればよいか。
- ・合金の表面から深さ数μmまで、元素の濃度分布を正確に測定したい。
- ・Feの構造材が破断したので、破断面の最表面に、どんな微量元素がどのように分布しているか知りたい。小さい結晶粒から成る合金の粒界面にある元素を知りたい。



### 3.3 Static SIMS

大きい有機分子や生体分子に電流密度が十分低い1次イオンを照射する方式の静的(Static)SIMSが発展してきており、生物・医学方面や材料の表面反応の解析等に盛んに用いられるようになってきた。

### 3.4 SNMS

SIMSと同じ原理による材料表面のスパッタリングでとび出した材料の構成原子を、レーザー光や磁場で閉じ込めた電子ビームでイオン化する方法をSIMS、またはポストイオン化SIMSという。定量に関してかなり良い結果が得られており、SNMSは定量では有望と思われる<sup>6)</sup>。

### 3.5 XPS(ESCA)

**【原理】** X線照射を受けた材料の構成原子からとび出す光電子(図1)のエネルギーは、その光電子を原子に束縛していたエネルギー(結合エネルギー)を反映している。これは元素固有の量であるので、これにより元素分析ができる。この方法をXPSまたはESCA(エスカ)と呼ぶ。

**【特徴】** XPSで分析できるのは厚さ数nmの最表面層である。感度は0.1%程度で、あまり高いとはいえない。Ar<sup>+</sup>によるスパッタリングを続けながら測定すれば、深さ方向分析もできるが、せいぜい0.1μm程度の深さまでである。

固体材料や分子中の原子の電子状態は、化学結合により、孤立原子のものと異なる(化学シフト)。シフトの大きさから化学結合状態の解析ができる。図2は、trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>分子中のNから放出された1s電子のエネルギースペクトル<sup>7)</sup>である。同一分子中に3種類あるNの結合状態の違いが明瞭に区別できている。

**【用途】** 通常の最表面分析の他、XPSは次のような場合に有用である：

- Feの酸化物がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>なのか、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>なのか、或いはFeOなのかを知りたい。
- 鋼の表面にわずかに残っている付着物が塗料なのか、油性の汚れなのかを知りたい。
- 各種表面処理をしたメッキ鋼板の表面層中の酸化状態の変化を知りたい。

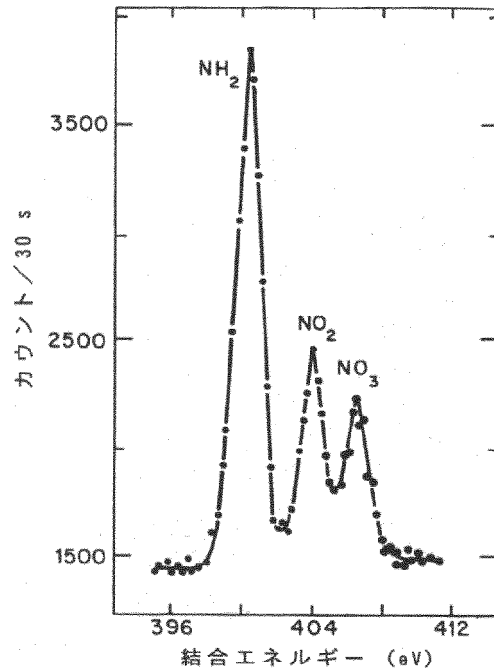


図2 trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>分子のN1s光電子スペクトル<sup>7)</sup>  
(N1s準位の化学シフトを表わす。)  
Nitrogen 1s photoelectron spectrum from trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, indicating chemical shift

## 4. 表面層分析法

### 4.1 XFS, TXRF

XFSでは材料表面にほぼ垂直にX線を照射し、厚さ数10μmの表面層から放出された蛍光X線の強度と波長から組成分析を行う。

一方、表面にほぼ平行にX線を照射し、表面に垂直な方向で蛍光X線を測定すれば、内部に侵入したX線による蛍光X線を十分少なくすることができるので、最表面層の微量元素分析が可能になる。これはTXRFと呼ばれ、手軽さ、感度の高さ、高い定量性に加えて、付着物や表面層の分析ができること、装置が比較的安いこと等の特長をもつため、近年特によく使われるようになってきた。

### 4.2 EPMA(XMA)

**【原理】** TEMに特性X線による分析機能を付加したものが分析機能付透過型電子顕微鏡(分析電顕)である。他方SEMにX線検出器を取り付けて、電子ビーム照射による特性X線を利用する分析法がEPMA(XMA)である。これはSEMと共に発展普及し、現在最も広く使われる分析法の一つになっている。

**【特徴】** EPMAで検出される特性X線は、厚さ1μm

程度の表面層中で発生したもので、分析結果はこの層の平均値である。それゆえ最表面やバルクの分析はできない。またサブミクロンオーダーの微小領域の分析も困難である。

EPMAの最大の特長は高精度の定量分析が容易にできる点である。各種の補正<sup>8)</sup>を組み込んだ定量計算プログラムにより、誤差1%オーダーの高い精度で元素濃度を求めることができる。この方法による鉄鋼(ステンレス)試料SRM 348の定量分析結果を表2<sup>9)</sup>に示す。多くの元素で化学分析値(真の値)に十分近い濃度が得られており、誤差がやや大きい元素でも実用に耐える値になっている。また同系統の標準試料が複数あれば、検量線法でも同程度の高精度定量分析ができることはいままでのない。

この他に特性X線像による元素の2次元分布の確認や、波長分散型X線検出器を用いた化学結合状態の

表2 鉄鋼試料SRM 348のEPMAによる  
定量分析結果(ZAF補正)<sup>9)</sup>  
Result of quantitative analysis using  
EPMA for Ni-Cr-steel SRM 348

元素	化学分析値	EPMA値
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(各元素濃度: wt %)

分析もEPMAの有効な使い方である。

【用途】EPMAは次のような場合に有用である:

- ・合金の組成を正確に知りたい。
- ・合金表面の元素分布が欲しい。
- ・厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度の表面層と内部の組成が違うかどうかを知りたい。
- ・小さい試料しかないが、金属の主な組成を非破壊で知りたい。

### 4.3 EXAFS, DAFS

X線照射で材料中の原子から放出された電子の波は隣接原子で散乱され、次にとび出した電子波と干渉する。そのため原子周辺の電場が変化し、X線吸収端近傍の吸収確率がX線の波長に対して図3のように振動する。この振動をフーリエ変換すると、当該原子

からみた最近接原子の種類、個数および距離が得られる<sup>10)</sup>。これがEXAFS(エグザフス)で、原子間距離、すなわち材料中の局所構造が、きわめて正確に求められる点が高い特長である。同様にX線の回折強度スペクトルの解析からは、EXAFSに加えて材料の長周期構造もわかるので、微量元素の空間的配置、ならびにその周辺の局所構造が解析できる。これがDAFSで、材料中の原子配置を調べる究極の方法といえる。

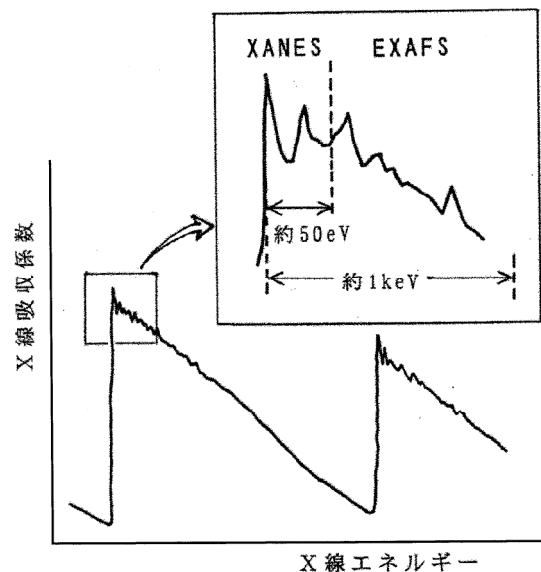


図3 材料中の原子によるX線吸収スペクトル  
(概念図)

Schematic diagram of X-ray absorption  
spectrum for atom in solid

### 4.4 ERDA, RBS, PIXE

材料表面にほぼ平行に、 $10^6\text{ eV (MeV)}$ オーダーの高エネルギーイオン( $\text{He}^{2+}$ )を照射し、表面層から叩き出された軽元素のイオンのエネルギーからその深さ方向分布を求めるのがERDA(エルダ)である。他方表面にほぼ垂直に高エネルギーイオンを当て、かなり深い所にある重原子に後方散乱されたときのエネルギーから、材料に含まれる元素の種類と分布を求めるのがIBS(RBS)である。IBSによれば、かなりの精度で微量元素の定量分析ができるほか、材料表面層の結晶性がどの程度乱れているか、不純物原子が格子の位置にあるのか、または格子間にあるのか等を調べることができる。これはIBSの独壇場である。

またIBSと同様に、高エネルギーイオン照射により材料から放出される特性X線を検出して元素分析を行う方法がPIXE(ピクシー)である。これはXFSやEPMAより1桁程度感度が高い。

#### 4.5 GD-AES

**【原理】**Arガス中で試料と電極の間でグロー放電を起こし、Ar<sup>+</sup>衝撃でとび出した試料原子から放出される光を分光する方法がGD-AESである。

**【特徴】**試料を削りながら分析するので、多元素について、深さ10～20 μmまでの深さ方向分析が数10秒～数10分でできる点が最大の特長である。定量精度も割合高い。窒素の分析ができる点も特長の一つである。

**【用途】**GD-AESは次のような場合に有効である：

- ・多層メッキ鋼板の元素の深さ分布を知りたい。
- ・浸炭や窒化等で表面加工した金属の、表面層組成と耐食性、耐磨耗性の関係を調べたい。  
(なおこれと類似の方法にSSMSがある。これはスパークによってとび出した試料原子を質量分析する。これは深さ分析には不向きであるが、バルクの超微量元素分析に威力を発揮する。)

### 5. バルク分析法

#### 5.1 ICP-AES, ICP-MS

**【原理】**材料を溶かした溶液を高周波プラズマ中に噴射して材料を原子化し、励起された原子が放出する光を分光するのがICP-AES、イオンを取り出して質量分析するのがICP-MSである。

**【特徴】**いずれも感度が大変高く、前者でppmオーダー、後者ではppb～pptオーダーに達する。標準試

料による検量線を使って、かなり高精度の定量もできる。

**【用途】**金属や半導体中のpptオーダーの超微量元素を知りたいとき、ICP-MSが最適である。

#### 5.2 AA

**【原理】**材料を溶媒に溶かして、アセチレン等の炎(フレーム)の中に噴射することにより、原子の励起を起こさぬように材料を原子化し、光を当てて、その吸収の度合いから溶液中の原子数(元素濃度)を求める分析法がAAである。

**【特徴】**定量性が高く、装置が小型安価で使いやすいので、オンライン分析によく用いられており、感度も0.01～0.1ppmと大変高い。ただH, C, N, O, P, Cl等が分析できないのが欠点である。(フレームを用いず、材料を溶かした溶液の直接加熱により、原子蒸気を作って分析する方法をフレームレスAAと呼ぶ。上記のAAより1～2桁感度が高いので、これもよく用いられている。)

### 6. 分析法の比較

上述のように無機材料分析法はそれぞれに長短をもつので、材料に関する課題解決に分析結果を役立てるには、分析法を十分考えて選ぶ必要がある。その選定に当たり、感度、定量精度、分析領域の大きさ等に関して分析法を比較する際に表3が役立つ。表中の

表3 主な無機材料分析法とその特徴  
Characteristics of main analytical methods

	分析法	検出下限	定量の誤差	最小分析領域	情報の深さ	深さ分析	備考
最 表 面 層	AES	0.01～1%	数%<	10nm	<1nm	可	元素による感度差小
	SAM	1%		30nm	<1nm		像による分布
	s-SIMS	ppb～ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)		1mm	表面1～2原子層		生体分子
	d-SIMS	ppb～ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)	10%<	50nm～0.5 μm	<3nm	可	微量元素分析, 分布
	XPS	0.1～1%	5～20%	30 μm～1mm	<数nm	可	結合状態分析, 有機物
	ESD MS	0.01 原子層		1mm	<表面1～2原子層		吸着物分析, 吸着状態
	ISS	0.1～1%		100 μm	最表面原子層		
	AP-FIM	1 原子		1原子	最表面原子層	可	針状金属尖端の分析
表 面 層	EPMA	波長分散型 50～100ppm エネルギー分散型 0.15～0.2%	1%	軽元素 > 1 μm 重元素 > 数 μm	表面～1 μm	否	短時間で高精度の定量
	IBS(RBS)	10ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)	5～20%	数10 μm	数nm～数 μm	可	定量, 表面層の結晶性
	TXRF	ppb～ppm	数%	10 μm	表面～数nm	否	高感度, 表面層の定量
	OES	1ppm	数%	数mm	表面～10 μm	否	短時間多元素定量
	GD-AES	0.01～0.1%	数%	数mm		可	深さ分布, 定量
	SSMS	数10ppb	5～30%	数10 μm	10 μm	否	微量元素分析
バ ル ク	XFS	10ppm	0.1～2%	数 μm	20nm～100 μm	否	重元素、高精度の定量
	ICP-AES	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす
	AA	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす

\* 表面から深さ方向に濃度傾斜がない場合、および試料の前処理により濃度傾斜のある表面層を除去できる場合は、上記の最表面層および表面層の分析法すべてが利用できる。

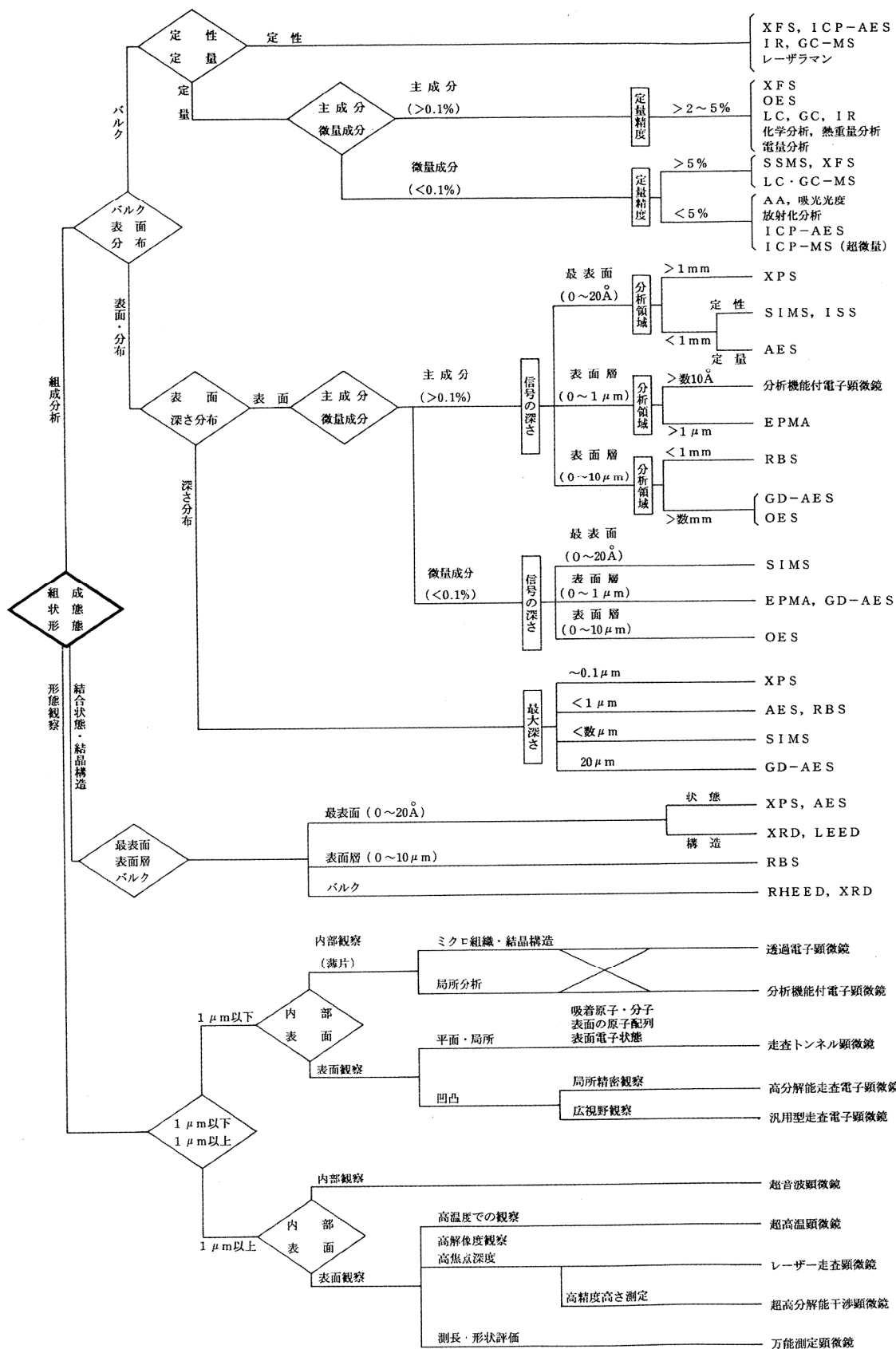


図4 無機材料の分析・評価法を選ぶためのフローチャート  
Proposed flow-chart to determine analytical method for inorganic materials



数値は現時点でのほぼ最高値であり、いくつかの項目について、最高値を同時に実現することは一般に難しいので注意を要する。

## 7. 分析法の選定

分析法を決める多くの要件を順次選択していけば、自動的に分析法が決まるようなフローチャートがあれば、分析に携わっていない人にも便利であると思って作ったのが図4である。図の左端から始めて、必要な項目を選びながらたどっていけば、要求にかなう分析法に行き着く。数値を選択しなければならぬ場合も多いが、図に記載した数値は現時点での目安である。

なお材料の形態観察は、分析ではないので、本文では説明を割愛したが、必要性が高いので図に加えた。

## 8. おわりに

材料に関する課題の解決は分析からスタートする。いいかえれば、分析は材料技術者の必須技術である。分析の対象は広いので、本稿では無機物に絞って、その主な分析法を比較しながら概説したが、ごく皮相にとどまった。分析に当たっては、材料に関してどんな情報を得たいかを明確にし、それに合った最適の方法を選ぶことと、1つの材料に複数の方法を適用して、結果を総合的に判断することが大切である。

なお材料の表面や表面層の微小部分分析法の詳細については、定評あるハンドブック<sup>1)</sup>を、また分析の基礎となる諸現象も含めて、手軽に調べるのには拙著<sup>11)</sup>を参照されたい。

## 参考文献

- 1) マイクロビームアナリシス, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編(朝倉書店, 1985)
- 2) オージェ電子分光法の定量化, VAMAS-表面化学分析作業部会報告書(1989)
- 3) Tamaki, S., Yoshitake, M., Kuroda, T., J. Trace & Microprobe Techn., 7, 17 (1989)
- 4) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., Yagi, H., Japan. J. Appl. Phys., 34, 1968 (1995)
- 5) Yamauchi, N., Tamaki, S., J. Mater. Sci. Lett., 12, 739 (1993)
- 6) 一村信吾, 清水肇, ぶんせき, 1990年4月号, P62
- 7) Briggs, D., Seah, M.P., Practical Surface Analysis, Vol.1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, (Wiley, Chichester, 1990) Chap.3
- 8) 村山順一郎, 「X線マイクロアナリシス」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・機器分析応用コーステキスト(1991)
- 9) 坂東 篤, Readout, No.1, 66 (堀場製作所, 1990)
- 10) 水木純一郎, 放射光学会誌, 6, 21 (1993)
- 11) 玉置省三, 機器分析の基礎と応用, ((財)大阪高等技術研修所, 1991)

## 玉置省三

Shozo TAMAKI, Dr. Eng.

大阪府立産業技術総合研究所  
主任研究員, 工学博士



縞状鉄鉱層(BIF)のX線分析顕微鏡による測定  
—地質学的意義と測定意義—Analyses of Banded Iron Formation(BIF)using  
X-ray Analytical Microscope

小出良幸\* 大石 誠

(\*神奈川県立生命の星・地球博物館)

## 要旨

堀場製作所が開発したX線分析顕微鏡(XGT-2000)を用いて縞状鉄鉱層(BIF)の分析をおこなった。BIFの実際の分析手順とその結果の詳細を示した。またBIFの地質学的特徴をまとめ、本装置を用いておこなった分析結果との比較検討をおこなった。本装置の地球科学、地質学、岩石学への適用の可能を検討した。

## Abstract

We analyzed BIF (Banded Iron Formation) using X-ray analytical microscope (XGT-2000). In this paper, we described the analytical procedure and its results in detail. The geological feature of BIF is compiled and their chemistries compared with the analyzed results. On the basis of the compilation and comparison, the ability of this machine is discussed for the geological application.

## 1. はじめに

X線分析顕微鏡(XGT-2000)は、分解能 $10\mu\text{m}$ のマイクロX線ビームを試料に順次照射し、発生する2次X線のエネルギーレベルから組成を定性的・定量的に分析し、2次元表示する面分析装置である。本装置は、蛍光X線像、透過X線像、可視像などを同時にマッピング表示できるなどの豊富な機能を持っているが、新しいコンセプトの装置であるため地球科学分野での応用例が少ない。

本稿では、縞状鉄鉱層(Banded Iron Formation: BIF)を用いて、地球科学での実際の利用例を示したい。このような利用法が、本装置の新たな分野での利用を促すことになれば幸いである。

## 2. 試料

今回、分析を行ったBIFは、神奈川県立生命の星・地球博物館の所蔵のもので、産地はオーストラリア、西オーストラリア州、ハマスレー、ピルバラである。このBIFの形成年代は、上下の地層から約20億年前に形成されたと考えられている。

本試料は、スペリオル型のハマスレイ層群のもので、赤褐色と白色の数mm程度の細互層を持つものである。一般にBIFは、本試料とほぼ同じような岩層からできている。赤褐色部は酸化鉄が多い部分で、白

色部は珪質の部分である。今回は、細互層部をできるだけたくさん含んだ試料を用いた。

層理面に垂直に切断し、縦130mm、横29mmのほぼ長方形で、厚さは8.3mm、重量は6.6gである。試料上部には小褶曲があり、部分的には欠落があるが、地質学的には連続試料である。ダイヤモンド・カタで切断したのち、表面をコランダムの研磨剤とグラインダーで平坦化し、最後は、ダイヤモンド・ペーस्टで、光学顕微鏡でも傷が目立たない程度までに研磨した(図1)。



図1 BIF試料  
Specimen of BIF

## 3. 測定条件の設定

XGT-2000は照射X線の径が $100\mu\text{m}$ または $10\mu\text{m}$ と小さいめ、広い領域を測定したり、より高い分析



精度を得るためには測定時間を長く設定する場合があります。

今回は2回の面分析をおこなった。1回目は試料の概略を調べるごく普通の分析を想定したものである。2回目は、試料を本装置の通常測定時でとりうる最上の条件を想定したものである。点分析や微小部分のスペクトル分析は、事前分析をせず、その場で必要に応じておこなうことができる。測定条件の詳細は表1にまとめた。図2に本試料のX線透過像と元素マッピング像を示す。

表1 測定条件  
Analyzed Condition

	第1回 面分析	第2回 面分析	点分析
X線管電圧	30 kV	50 kV	50 kV
電流	1 mA	1 mA	1 mA
X線照射径	φ 100 μm	φ 10 μm	φ 10 μm
測定時間	300 sec×15回	800 sec×125回	400 sec×1回
総測定時間	4,500 sec (75 min)	99,200 sec (27.6 hour)	400 sec
パルス処理	P2	P3	P3
画素数	512×512	256×256	
測定日	96.8.8	96.8.17~18	96.8.19

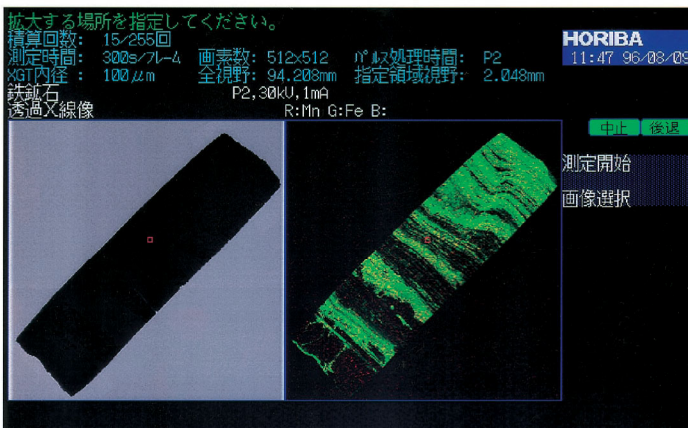


図2 X線透過像と元素マッピング像  
X-ray transmission image and elementary mapping image of BIF

#### 4. BIFの地質学的特徴

BIFには縞状構造がある。これは堆積岩がもつ縞状構造とはやや違った性質のものである。その差異として、岩相、構造、形成年代と分布などが考えられる。

##### (1) 岩相

BIFには、4つの岩相が認められている<sup>7)</sup>。酸化物相、珪酸塩相、炭酸塩相、硫化塩相の4つである。BIFの岩相としては、珪酸塩相と酸化物相が主となる。

珪酸塩相は、石英が主要構成鉱物で、ジャスパーを含むこともある。石英は、クリプト結晶質～マイクロ結晶質である。その他に緑泥石、ミネソタアイ

ト、スチルプノメレンがたくさん含まれることがある。酸化物相は赤鉄鉱を主とし、磁鉄鉱や褐鉄鉱を伴うこともある。磁鉄鉱が多い時は、炭酸塩や珪酸塩鉱物を伴う。炭酸塩相は、菱鉄鉱を主とし、時々アンケライトを伴う。硫化物相は黄鉄鉱である。

##### (2) 構造

BIFの構造として、スケールの違う3つのバンドがある<sup>13)</sup>。大きいものから、マクロバンド、メソバンドそしてマイクロバンドの3つである。

マクロバンドは厚さが数mから数10mに達するもので、バンドの境界部には薄い頁岩を挟む。メソバンドは、鉄に富む部分と珪質の部分の厚さ数mmから数cmの互層である。層境界はシャープである。メソバンドがBIFの特徴的な模様をつくっている。マイクロバンドは、珪質のメソバンドの中にみられる、酸化物・炭酸塩・珪酸塩の鉄鉱物からできている。1層の珪質のメソバンドの中に3～50枚のマイクロバンドがある。

##### (3) 形成年代と分布

最古のBIFはグリーンランドのIsuaに産する38億年前のものである<sup>9)</sup>。その後、BIFは主として太古代の30～35億年前頃と原生代の20～25億年前頃に主として産する。そして18億年前以降、BIFの産出はほとんどなくなる(図3)。

太古代のBIFは、グリーンストーン帯に産することが多く、アルゴマ型と呼ばれる。アルゴマ型は比較的小規模で、岩相変化も激しい。

一方、原生代のBIFは、巨大タイプで広大な分布をもつものが多く、スペリオール型と呼ばれる。巨大なBIFは、カナダのラブラドル地方、ブラジルのミナスジェライス地方、南アフリカ

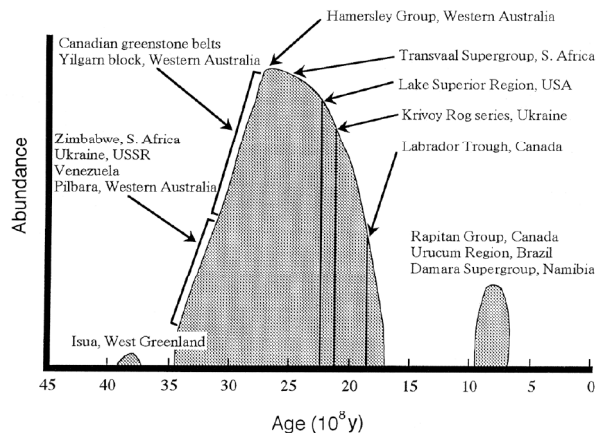


図3 BIFの形成年代  
縦軸はハマスレイ層群のBIFに対する相対的量比を示す(参考文献8)を改変)。  
Formation age of BIF  
Vertical axis indicates relative abundance of BIF to the Hamersley Group (Modified from 8))

のトランスバール地方、オーストラリアでのハマスレイ地方に分布する。古地理を復元すると、西側は北米中部-南米東部-オーストラリア西部で、東側は北欧-アフリカ西岸-インドに続く2列のBIF帯がある(図4)。プレートを復元すれば、両者は接しており、一連の巨大なBIF帯として連続する<sup>12)</sup>。



図4 BIFの分布  
黒丸(●)がBIFの代表的産地を示す。  
5大縞状鉄鉱層の産地を1から5の番号で示した。  
1: Labrador, 2: Minas Gerais, 3: Transvaal,  
4: Krivoy Rog, 5: Hamersley<sup>3)</sup>。

Distribution of BIF  
Solid circles indicate the representative distributed localities of BIF. The numbers of 1 to 5 show the large five localities of BIF.

初期原生代のBIFは、全堆積物の15%の層厚を占める。そして、全BIFの92%は初期原生代に形成されたものである。このようなことから、スペリオール型のBIFの堆積場は非常に巨大なものであったことがわかる。

アルゴマ型とスペリオール型の特徴を表2にまとめた。

BIFの化学組成は、時代や地域を異にしても、主要な化学組成は類似している。そしてBIFの化学組成はFe-Si-O系で近似できる。Alとアルカリはほとんど含まず、CaとMgの量も微量である。元素のうち、Fe, Mn, Mg, Ca, Co, Rbは化学的沈殿物に由来し、Al, Ti, Zr, V, P, Kは火山性物質に由来すると考えられている<sup>11)</sup>。

表2 BIF二つのタイプの比較  
Correlation between two types of BIF

	アルゴマ型	スペリオール型
形成時代	太古代	原生代
母岩	グリーンストーン帯 火山岩や火山砕屑岩中	砕屑性堆積岩や化学的堆積岩中
岩相	炭酸塩相と硫化物相が発達 水平方向の相変化が激しい 火山性堆積物を含むことがある 縞状構造が不明瞭のことがある	酸化物相が卓越 砕屑岩を含まない 縞状構造が明瞭
岩体サイズ	小規模 厚さ < 100 m 広がり < 数 10 km	大規模 厚さ 数 10 m~数 100 m 広がり 数 100 km~1,000 km

## 5. 分析結果とその意義

試料全体のスペクトル分析結果(図5)を見ると、Fe, Mn, Zr, Si, Cr, Ni, Zn, Pb, Sr, Ca, Rhと考えられるピークが認められる。なお、RhはX線管に起因するものと思われる。スペクトル強度は、装置の設定条件に依存するため、必ずしも濃度とは一致しない。

試料全体にわたる面分析の結果を見ると、主要成分はFeとSiで、Mnが少量伴われる程度である(図6)。

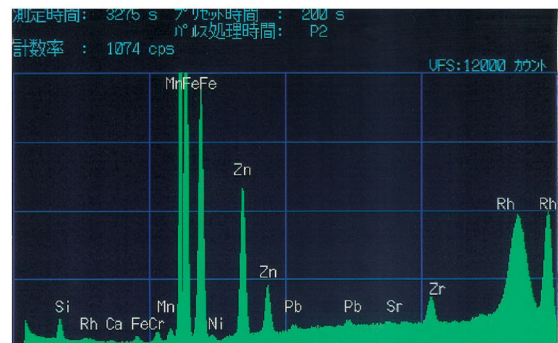


図5 試料全体のスペクトル分析  
Spectral analysis of the whole specimen

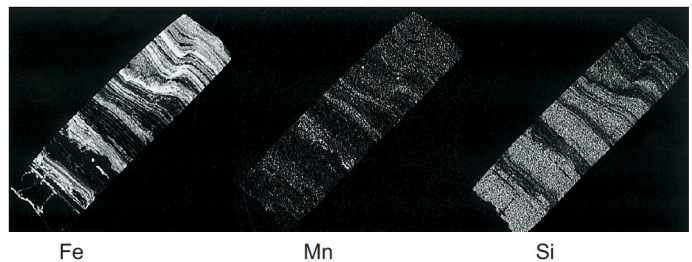


図6 Fe, Mn, Siの元素分布  
Abundance of Fe, Mn and Si

Alなどの元素は試料全体に微量に含まれており、典型的な珪酸塩相と酸化物相の細かい互層部である。

Feに富む部分とMnの濃集部が重なっており、Fe濃集部内に散在していることが分かる(図7)。これ

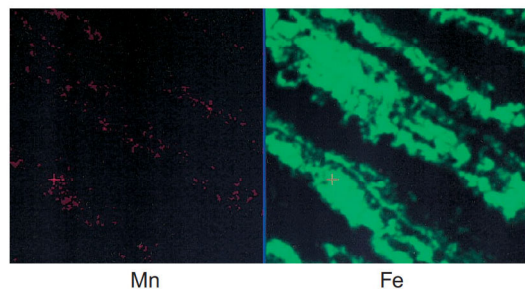


図7 Feに富む部分の拡大  
Feの濃集している所にMnの濃集部が重なる。MnはFe濃集部全体にあるのではなく、Fe濃集部内に散在している。  
Close-up of Fe-rich part  
Mn-rich part overlaps Fe-rich part. Mn-rich part does not distribute the allover area of Fe-rich part, disperses within Fe-rich part.



は、Fe-Mnを含む鉱物が混在していることを示す。しかし、Mnが特に濃集している部分にMn-Fe鉱物が認められることもまれにある。また、Feの濃集部にはSiが少ないことも分かる(図8)。

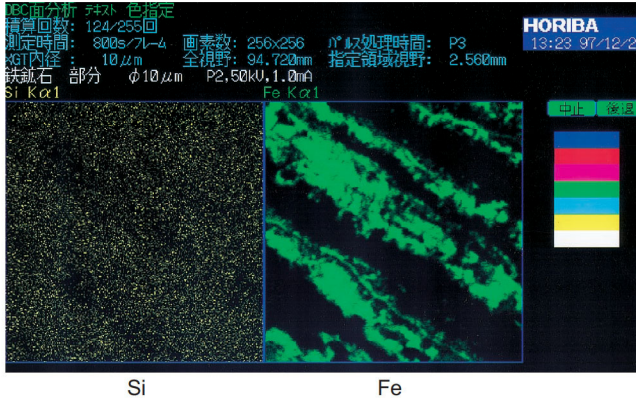


図8 Feの濃集部  
Fe-rich part

Fe濃集部とSi濃集部、そして一カ所だけあったCa濃集部の点分析をおこなった。

点分析の結果を見ると(表3), Fe濃集部はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が90 wt%以上あり、MnOが0.8 wt%程度含んでいる。またSiO<sub>2</sub>も数 wt% 含んでいる。これは、珪酸塩/鉱物を含む鉄鉱物としてあるのではなく、まわりにある珪酸塩、鉱物を一緒に測定した可能性がある。一方、Si濃集部は、97 wt% がSiO<sub>2</sub>で、3 wt% 弱のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んでいる。そして、MnOはほとんど含まれない。Ca濃集部は12wt%のCaOと80 wt%以上のSiO<sub>2</sub>を含む。SiO<sub>2</sub>の多いのは、まわりにある珪酸を一緒に測定し

表3 点分析結果  
Results of point analyses

oxides	Part(wt%)			BIF average*
	Ca-rich	Fe-rich	Si-rich	
SiO <sub>2</sub>	84.49	6.75	96.94	43.61±6.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	1.24±1.70
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0.12±0.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.89	92.21	2.61	16.74±9.61
FeO	-	-	-	19.28±6.82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	0.08	0.16	-
MgO	-	-	-	3.04±1.49
MnO	0.01	0.84	0.05	0.88±0.71
NiO	0.17	0.11	0.18	-
ZrO <sub>2</sub>	0.61	-	-	-
CaO	12.32	0.01	0.07	2.71±3.31
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.07±0.04
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.19±0.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0.09±0.06
S	-	-	-	0.05±0.02
CO <sub>2</sub>	-	-	-	10.42±6.01
H <sub>2</sub> O	-	-	-	1.74±1.08
Total	100.01	100.00	100.01	100.18

\*: Biwabik Iron-Formation東部の値<sup>9)</sup>

た結果と考えられる。

このような、化学組成の明瞭な違いは、縞模様と一致する。分析で見えた縞模様は、メソバンドである。分析値で、典型的なFe濃集部にSiO<sub>2</sub>を含み、典型的なSi濃集部にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むのは、本装置の分解能のせいではなくマイクロバンドを一緒に分析をしたせいだと考えられる。本装置は、BIF中の数mm程度のマクロバンドの構造を見るのに適している。

## 6. BIFの起源

地球の岩石の中でも、BIFはその成分、分布、形成年代、産状などにおいて非常に特異なものである。その特異性ゆえに、地球史におけるBIFの重要性は高い。

成分は、Feに富むという特異なものである。それが地球深部から由来したものではなく、地表で形成されていることである。なおかつ比重の重い岩石が地表にとどまっているということは物理法則を破った不安定な状態で存在することを意味する。

また分布と形成年代は非常に限られている。主要な分布は、太古代のグリーンストーン帯か原生代のBIF帯である。形成年代も30~35億年前と、20~25億年前に集中し、18億年以降はほとんど認められない。

BIFは堆積岩である。鉄が堆積物として直接溜まったのか、それとも生物が直接関与していたのか、遊離酸素の供給源として間接的に関与していたのかも決着が着いていない。

地球初期に形成されたBIFの成因は、地球表層が酸化的でなかったためにFe<sup>2+</sup>が海水に溶存して、何らかの理由でFe<sup>3+</sup>になれば、Fe(OH)<sub>3</sub>が形成され難溶性の化合物として沈殿すると考えられる。しかし、その酸化が何故起こったかはよく分かっていない。地球形成初期にも生命活動があり遊離酸素を形成していたという説<sup>9)</sup>やH<sub>2</sub>Oの光分解で1/2 O<sub>2</sub>ができるという説、高エネルギーの紫外線によって直接Fe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化されるという説<sup>10)</sup>などがあるが決着は着いていない。

アルゴマ型のBIFは、火山活動に伴う噴気性の起源でBIF岩相変化は堆積盆内の堆積相の変化と考えられていた<sup>9)</sup>。しかし、グリーンストーン帯内の堆積盆という考えは、付加テクトニクスの導入で改変にせまられている。スペリオル型の堆積場は、浅海で陸からの破屑物が供給の乏しい場が想定されている。温暖で蒸発の活発な海でできたという説<sup>9)</sup>、漂礫岩を含む堆積岩もあることから寒冷な環境だという説<sup>2)</sup>も

あり、決着はついていない。

一番の興味は名称の由来の縞状構造の成り方である。縞状構造から、何らかの周期性を読み取り、そこに天体運行の影響を読みとるという考えがある。縞模様は年輪や、23.3年のHale cycle(太陽黒点周期の2倍)、1750年周期の地球の公転軌道面からのずれなどが読み取れるという<sup>12,13)</sup>。年輪は季節変化で後背地の雨期・乾期の反映や生物活動の活性によるものなどが考えられている。しかし、まだ結論は出ていない。

以上の述べてきたように、BIFの正体は不明というのが現状である。しかし、近年、BIFに対して、新しい手法や観点で研究をする人たちが出てきた。それは、従来の地質学や堆積学の範囲にとどまらず、天文学や計算物理学、最新の分析技術の導入など多様な専門家が取り組みだした。近いうちに新しい知見が出てくるであろう。

## 7. まとめ 地質学への適用の可能性

BIF試料の分析を通して、X線分析顕微鏡の地質学への適用の可能性について考えてみると、本装置の特性を生かした利用範囲は広いと考えられる。

本装置の最大の特徴は、大型の試料を広く大局に把握するのに役立つ点である。エネルギー分散型であるため、成分が全く未知の試料の分析に適している。

もう一つは、試料ステージが、10kgまでの試料の最大400×200mmの範囲の分析が可能である。地質学的試料は時間軸が連続する長いものがたくさんある。たとえば堆積岩がその良い例で、数100mあるいは数kmにわたって連続する試料がある。このような連続試料は、時間の切れ目のない地球の歴史のタイムカプセルである。それを、欠損部を最小にして簡便に組成分析できる点は、本装置を地質学的に活用する上で最大の特徴と言えよう。

今後、分析領域、画素数、データのファイル形式などソフト面により融通性を待たせることにより、X線分析顕微鏡の地質学への適用分野が一層広がるものと期待している。

### 参考文献

- 1) Anbar, A. D. and Holland, H. D. 1992. The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations. *Cochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2595-2603.
- 2) Beukes, N. J. 1973. Precambrian iron-formations of southern Africa. *Econ. Geol.*, 68, 960-1004.
- 3) Eichler, J. 1976. Origin of the Precambrian banded iron-formations. In Wolf, K. H. ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Au, U, Fe, Mn, Hg, Sb, W, and P deposits*. 7, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 157-201.

- 4) Eugster, H. P. and Chou, I. -M. 1973. The depositional environments of Precambrian banded iron-formations. *Econ. Geol.*, 68, 1144-1168.
- 5) Goodwin, A. M. 1973. Archean iron formations and tectonic basins of the Canadian shield. *Econ. Geol.*, 68, 915-933.
- 6) Holland, H. D. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Ocean*. Princeton Univ. Press, Princeton, 582p.
- 7) James, H. L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.*, 49, 235-293.
- 8) Klein, C. and Benkes, N. J. 1992. Proterozoic Iron-Formation. In Condie, K. C. ed., *Proterozoic crustal evolution*, 383-418. Elsevier.
- 9) Moorbath, S., O'Nions, R. K. and Pankhurst, R. J., 1973. Early Archean age for the Isua iron formation, West Greenland. *Nature*, 245, 138-139.
- 10) Money, G. B., 1992. Chemical composition of the eastern Biwabik Iron-Formation (early Proterozoic), Mesabi Range, Minnesota. *Econ. Geol.*, 87, 1649-1658.
- 11) Robinson, D. J. 1984. Silicate facies iron-formation and strata-bound alteration: Tuffaceous exhalites derived by mixing - Evidence from Mn garnet-stilpnomelane rocks at Redstone, Timmins, Ontario. *Econ. Geol.*, 79, 1796-1817.
- 12) 島崎英彦, 1993. 先カンブリア縞状鉄鉱層. *地学雑誌*, 102, 685-697.
- 13) Trendall, A. F. 1972. Revolution in early history. *Jour. Geol. Soc. Australia*, 19, 287-311.
- 14) Trendall, A. F. 1973. Verve cycles in the Weely Wollie Formation of the Precambrian Hamersley Group, western Australia. *Econ. Geol.*, 68, 1089-1097.

### 小出良幸

Yoshiyuki KOIDE

神奈川県立生命の星・地球博物館  
主任研究員  
理学博士



### 大石 誠

Makoto OISHI

テクニカルプラザ ジョブリーダー  
1990年入社  
分析機器のデモンストレーション及び  
分析技術の研究開発





## X線分析顕微鏡 XGT-2000W



XGT-2000Wは試料内部構造の観察と $^{11}\text{Na}$ から $^{92}\text{U}$ までの元素の同時分析を可能にしたX線分析顕微鏡です。当社独自のX線導管(XGT)を採用し、試料に $10\ \mu\text{m}$ のX線ビームを高輝度で照射することにより、微小部の透過X線と蛍光X線を計測し、マッピング像を表示することができます。

### 特長

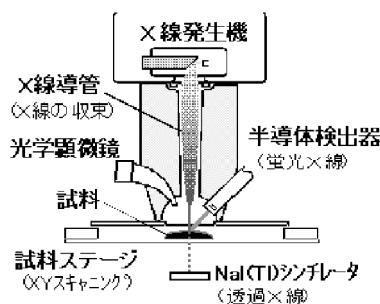
- X線導管(XGT:X-ray Guide Tube)により2次元分解能として直径 $10\ \mu\text{m}$ および $100\ \mu\text{m}$ のマイクロX線ビームを実現。
- 試料の前処理が不要で、非破壊・非汚染の測定ができ、さらに大気中での測定が可能。
- 透過X線による内部構造の観察と合計31元素の分布状態のマッピングとが同時に可能。
- $512\ \mu\text{m} \times 512\ \mu\text{m}$ から $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ までの領域のマッピングが可能。  
(オプションとして $200\text{mm} \times 200\text{mm}$ のステージを用意)
- X線検出器の液体窒素の供給は装置稼動時のみ必要で測定しないときは不要。
- マッピング画像上での線分析、RGB合成や画像間演算による画像処理が可能。
- スペクトルデータを測定し、FP法<sup>\*</sup>、検量線法による定量分析が可能。
- オプションとして相分析機能を用意。

<sup>\*</sup>FP法(Fundamental Parameter): 物理定数に基く理論強度から濃度を算出する定量計算法。

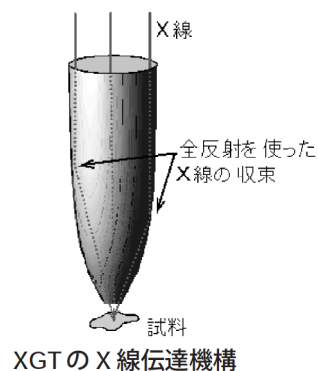
### 要素技術

#### ■ X線マイクロビームの試料への照射

X線発生器で発生したX線を、X線導管の内壁で全反射させます。この内壁は回転放物面状に形成され、X線ビームを2次元分解能 $10\ \mu\text{m}$ まで集光することが可能です。このビームをXYステージに載せられた試料に照射し、発生する蛍光X線をSi半導体検出器で検出し、マッピング像やスペクトルのデータを得ることができます。また、試料を透過するX線をNaI(Tl)シンチレーション検出器で検出し、透過X線像をマッピングと同時に測定することができます。

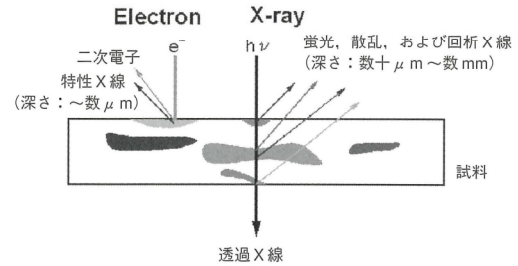


X線照射部と検出部の構造



■試料内部の分析

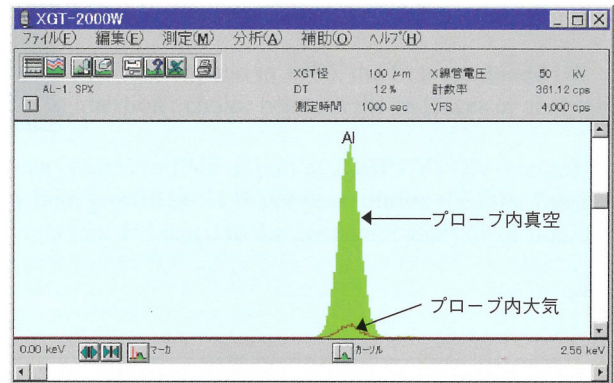
X線は、電子のような荷電粒子と比較すると物質との相互作用が小さいため、深い領域まで到達することができます。この特性を利用して、厚みのある試料や深い領域の観察や分析を行うことができます。



電子線とX線の侵入深さと発生情報

■軽元素の検出

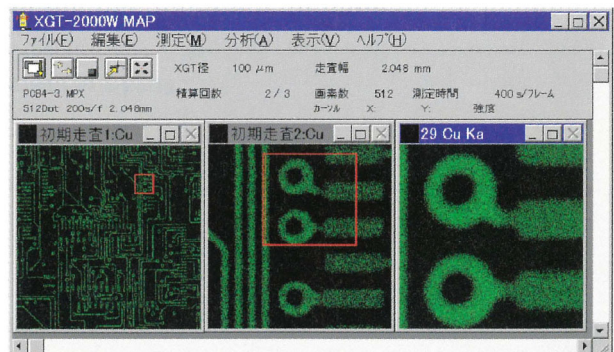
XGTから照射する1次X線経路と、試料からX線検出器への蛍光X線入射経路の大部分を真空にし、試料は大気中で測定する真空型プローブを開発しました。これにより、空気による低エネルギーのX線の吸収が抑えられ、軽元素の感度が向上しました。



軽元素の真空効果(Alの蛍光X線スペクトル)

■透過X線像とマッピング像

試料ステージでXYの2次元の走査を行い、検出器からの信号をコンピュータにより演算処理し、マッピング像としてCRTに表示します。得られたマッピング像や透過X線像の上で領域を指定して、拡大マッピングを行うことができます。

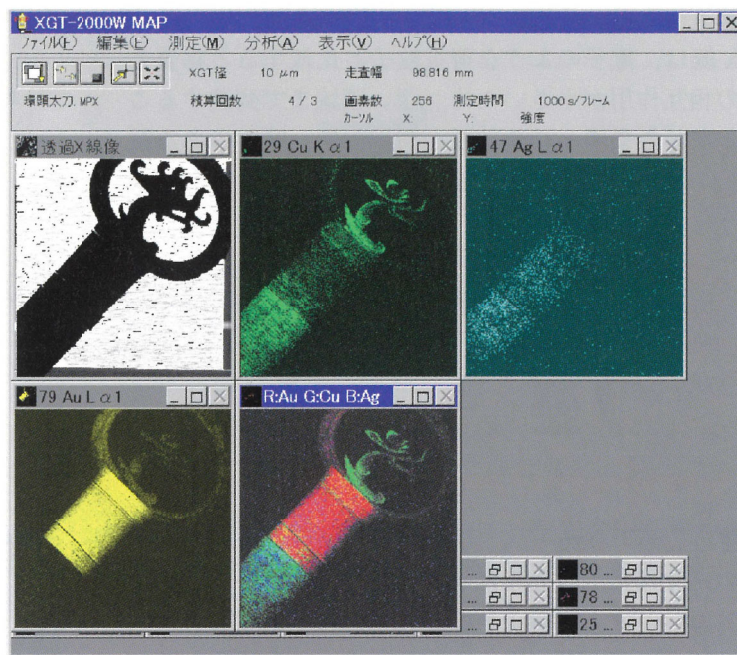


プリント基板の部分マッピング像



## 分析例

これは6世紀中葉または後半，古墳時代の遺物で山陽町で発掘された「岩田第14号墳出土環頭太刀」の分析例です。銅地金に金が張られており，楕円形の環円中央に側方に向けた龍頭首が配置され，外観に龍身が表現されています。錬金技術，彫金技術，精製技術の金属文化や元素の配合比率により時代を推測することができます。



環頭太刀のマッピング像  
(試料ご提供：山陽町郷土資料館・元興寺文化財研究所殿)

(佐藤義通，技術開発部)

**Guest Article**  
一般寄稿

## Material Analysis using the Emission Spectrometry

Y. LANG \*, D. ARNIAUD \*, P. CHAPON \*, Ch. DERAED \* and O. ROGERIEUX \*

(\* Instrument SA)

The first direct reading spectrometers were created by Dr HASLER for ALCAN ALUMINIUM. This happened approximatively in 1947. These « direct reading » spark spectrometers have replaced, in most of the applications, the emission photographic plates spectrometers. During nearly 3 decades, the world market has been dominated by 4 manufacturers : ARL (USA), BAIRD (USA) JARREL ASH (USA) and HILGER (U.K.). During this period, the emission spectrometry technique has mostly been dedicated to the spark (metal analysis) and marginally to D.C. arc (powders analysis).

In 1974, some manufacturers have adapted the ICP excitation technique to their simultaneous spectrometer. This powerful technique allows the analysis of liquids.

In 1977, JOBIN YVON created the first sequential computerized ICP instrument and in 1980, the first combined ICP : simultaneous and sequential spectrometer which gave an answer to the question : choice between the cadences of analysis and flexibility in the choice of elements to analyze.

The Emission Spectrometry Department of JOBIN YVON has been created in 1976 as part of JOBIN YVON (created in 1819 !). The Emission Spectrometry Department has known a very high growth (+ 24 % per year) during the 80's. During this period it has developed a complete range of Emission spectrometers dedicated to the elemental analysis of liquids, powders and solids.

A the present time, this range includes :

<b>Spark spectrometers :</b> • JY132 F	for the fast analysis of metals.
<b>GDL spectrometers :</b> • 5000 RF type • 10 000 RF type	dedicated to the thin films analysis in the semi-conductors field, analysis of wafers. dedicated to the thin films analysis for conductors and non-conductors samples. Main application : cars and steel industry.
<b>ICP spectrometers :</b> • JY 124 and JY 238 • PANORAMA and VHR PANORAMA	sequential instruments for analysis of liquid samples. combined instruments : simultaneous with sequential function for analysis of liquid samples.

We will cover the products of the Emission Spectrometry Department in 2 parts :

- analysis of liquid samples by ICP
- analysis of solid samples by spark and glow discharge.

### 発光分光分析法による物質の分析

Dr. Hasler が1947年に直読式分光器を使った発光分析装置を開発して以来、発光源は金属分析用としては主にスパーク発光が、粉体用としてはDCアークが使われていた。1974年にはICP発光源とマルチタイプの分光器とを組合わせた装置が開発され、液体分析の強力なツールとなった。

当社は、1819年のJOBIN YVON創業以来の分光技術をベースとし、1977年にシーケンシャルタイプのICPを初めて開発した。以後急速に成長し、現在、液体、粉体、固体の元素分析専用の発光分光分析器製品群をラインアップしている（表1）。

ISAでは、分析試料の形態に応じ、次の二種の発光スペクトル分析装置をカバーしている。

- ICPによる液体試料の分析
- スパークおよびグロー放電による固体試料の分析

# I Analysis of Liquid Samples by ICP

## 1. Introduction

Inductively coupled plasma (ICP) sources combined with atomic emission spectrometers (AES) are based on the principle that by viewing the appropriate region in an Ar plasma tail flame, the atomic and ionic emission lines of analytes can be measured against very low background emission intensities. The very high temperatures (up to 10,000 K) in the ICP ensure more efficient atomisation than for lower temperature flames such as those used in atomic absorption spectrometry (AAS), and chemical interferences are consequently very small.

ICP-AES exhibit very wide linear response ranges of more than 5 orders of magnitude, making it possible to determine major, minor, trace and ultratrace elements in a single sample preparation. Potentially, up to 70 elements may be measured simultaneously in < 2 min. using < 2 ml of solution. Clearly, such powerful analytical technique has almost limitless applications. as i.e.:

Chemistry - Biochemistry, medicine, forestry and Agriculture - Geology, mining - Environmental protection - Metallurgy and metal production - Cement, glass and ceramics production - Machine and oil condition monitoring - Nuclear reactor engineering and power station - etc...

In this review, we summarise the characteristics of plasma spectrometry.

## 2. The ICP source

A plasma may be defined as any luminous volume of partially ionised gas. In ICP spectrometry the plasma is generated from radiofrequency (RF) magnetic fields induced by a copper coil which is

wound around the top of a glass torch, as shown schematically in Fig. 1. A sample is generally introduced as a solution, which is first nebulised to form a fine aerosol. The aerosol is transported into the centre of the ICP where it rapidly undergoes desolvation (removal of the solvent from the liquid sample), vaporisation to molecular level and dissociation into atoms, some of which are ionised. Both atoms and ions become excited in the plasma and as they revert to their ground states in the tail flame they emit light (photons). In ICP-AES, their characteristic emission in the tail flame is measured using an optical spectrometer. In ICP-MS, ions are extracted from the plasma into a mass spectrometer for analysis.

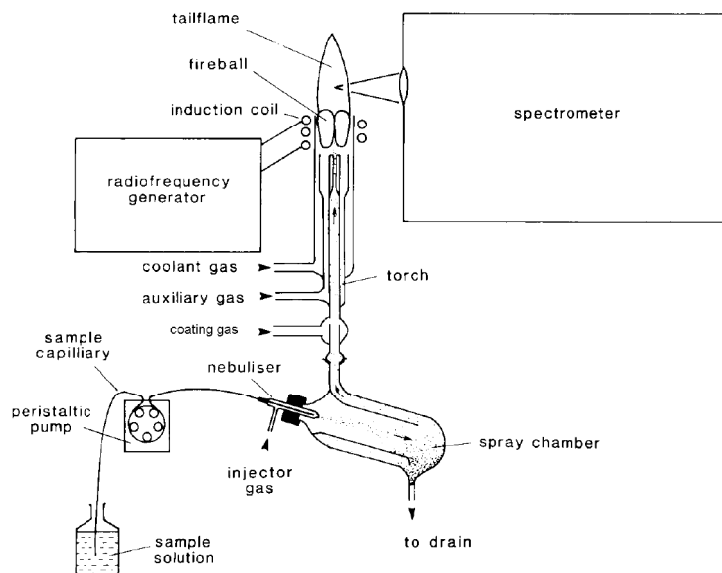


Fig. 1 Sample introduction system used in JY ICP-AES instruments

## I ICPによる液体試料の分析

### はじめに

高周波誘導結合プラズマ(ICP)と原子分光分析装置(AES)とを組み合わせたICP-AES液体試料分析法は、高温のアルゴンプラズマを用いるため、原子・イオン発光を非常に弱いバックグラウンド下で測定できる。従って、干渉が少なく、線形応答範囲が広い点が特徴で、2ml以下の試料中から最高70種類の元素を2分以内に同時に測定できる。

### ICP 発生源

プラズマの発生の概要を図1に示す。液体試料を霧化して細かいエアロゾル状にしてICP内に送り、高周波誘導加熱されてプラズマ化されたアルゴンで急速に溶剤を蒸発、原子状態に解離して一部をイオン化する。これらの原子とイオンはプラズマ中で励起され、基底状態に遷移するとき発光する。ICP-AESでは、この発光波長と強度を分光器で測定し定性・定量分析する。一方、ICP-MSでは、発生したイオンを質量分析計で測定する。

### ・トーチ

当社のトーチは2本の石英ガラス管と1本のセラミックス管で構成されており、径が大きいいため、注入速度が遅く、試料の滞留時間が長くなり、発光の確率が高まり信号が大きくなる。



## 2.1. Torches

The JY ICP torch consists of two concentric glass tubes fabricated from quartz, and a third one fabricated from alumina. The large injector tube diameter (3 mm) decreases the injection speed and increases the residence time of the sample in the plasma, thereby increasing the probability of emission, and, consequently signal amplitude.

## 2.2. Plasma formation

A water-cooled copper tube is coiled around the upper part of the plasma torch. The coil is connected to a 40.68 MHz solid state RF generator, which creates an oscillating RF magnetic field within the Ar flowing through the torch. Any small variations in plasma impedance are compensated by auto adjustment

Electron density and excitation temperature decrease with increasing frequency, but the argon continuum decreases with the square of the frequency. The overall result using a 40.68 MHz generator is an improvement in the signal-to-background ratio and, hence better limits of detection (LOD) by approximately a factor of four over 27 MHz.

Typical Detection Limits in  $\mu\text{g/l}$  at  $3\sigma$  : As 1.2 / Ca 0.03 / Cd 0.09 / Cr 0.15 / Cu 0.18 / Fe 0.19 / Hg 1.2 / K 0.8 / Na 0.3 / P 1.5 / Pb 1.5 / Sb 1.5 / Sc 0.9 / Se 1.5 / Sn 1.3 / Tl 1.0  
High frequency RF couples more effectively with the gas flow allowing lower argon flow rates to be used. The lower flow reduces turbulence in the plasma which decreases noise from the background continuum and improves precision. Plasma gas flow rates, generator power, start-up and shut-down are computer controlled and programmable. Safety interlocks are included for coolant water flow, generator power, argon pressure, exhaust flow and drain trap level.

## 2.3. Plasma gases

Ar is the preferred plasma gas because: (a) it is inert and therefore does not readily react chemically with samples; (b) it has a high first ionisation energy of 15.75 eV, causing effective ionisation of, and emission by, almost all other elements; (c) it is optically transparent; and (d) it has a

moderately low thermal conductivity, so that heat is retained in the plasma fireball enabling stable operation at moderate power inputs.

Inside the plasma, the "normal analytical zone" (NAZ) is characterised by an incredibly low intensity of background emission and is consequently nearly invisible until a sample is injected. Here, the emission spectrum exhibits a continuum with a relatively small number of discrete lines produced predominantly by Ar atoms. The large transfer optics of the JY spectrometers allow viewing of the entire 6 mm high NAZ at once. By viewing all of the emission zone at one time, optimization of conditions on one element gives excellent results on all elements.

Samples are injected into the centre of the plasma, and so pass through the centre of what is effectively a very high-temperature tube-furnace. There is little inter-mixing of the sample with gases in the plasma fireball. The sample is heated rapidly to  $\sim 8000$  K by conduction, convection and radiation effects, and sample molecules undergo nearly instantaneous desolvation, vaporisation, dissociation, ionisation and excitation. The high temperature of an ICP ensures that dissociation is highly efficient and, unlike flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and DCP-AES, chemical interferences (caused by the recombination of atoms and the formation or retention of stable molecular species in the flame) are negligible. Similarly, ionisation interferences are also generally insignificant.

## 3. Sample introduction

The purpose of the sample introduction system is to produce an aerosol from a sample and introduce it into the ICP where excitation occurs. The basic components consist of a nebulizer, spray chamber and torch all of which play a major role in the quality of the analytical results.

Sample introduction for plasma spectrometry is generally accomplished using solution nebulization. Sample solutions are aspirated by a nebulizer (Fig. 1) which shatters the liquid

### ・プラズマ形成

プラズマ・トーチ上部に巻いた水冷銅製コイルに高周波(40.68MHz)を印加し、アルゴンガス流に振動高周波磁場を形成する。周波数を高くすると、電子密度は減少するがバックグラウンドが下がる。さらに、ガス流との結合効率が向上し、アルゴン流量を減らせるので、バックグラウンドノイズが減少して精度が向上する。各元素の検出限界は表1を示す。

### ・プラズマ・ガス

アルゴンは、不活性、高い一次イオン化エネルギー(15.75eV)、透明性、低伝熱性のため、プラズマ・ガスに適している。プラズマの標準分析領域(NAZ)からの背景放射は非常に小さく、試料投入して始めて、連続放射中の少数の輝線スペクトルが確認できる。ISA製品の光学系は大型で6mmのNAZ全体を一度に測ることができるため、一つの元素について最適化すれば、元素ごとに観測位置を再調整する必要はない。試料はプラズマ中で8000Kまで急速に加熱され、脱溶剤、蒸発、分解、イオン化、励起がほぼ瞬間的に行われる。ICPは高温なため分解効率が高く、フレームレス原子吸光分析や直流プラズマ原子吸光分析とは違い、化学的干渉やイオン化干渉は殆ど無視できる。



into fine droplets using an Ar gas stream of ~ 1 l/min. These droplets are directed into a spray chamber which removes the unsuitable larger (~ > 10 μm) material, and allows only the finest spray to pass into the plasma. The low injector Ar gas flows required in ICP spectrometry result in the efficiency of this nebulisation and sorting process being very low, typically only ~ 2% of the sample solution aspirated being transferred into the plasma.

No single introduction system is optimal for all types of samples. JOBIN-YVON has designed several systems in the form of individual cassettes permitting rapid interchange. Within a few minutes all hardware can be replaced without realignment. The following cassettes are available for the following applications: (1) Standard aqueous with cyclonic spray chamber and pneumatic nebulizer, (2) High salt content solutions and high solid suspensions, (3) HF containing solutions, (4) Ultrasonic nebulization, (5) Hydride generation and (6) Solid sample introduction by spark ablation.

#### <Patented Sheath Gas>

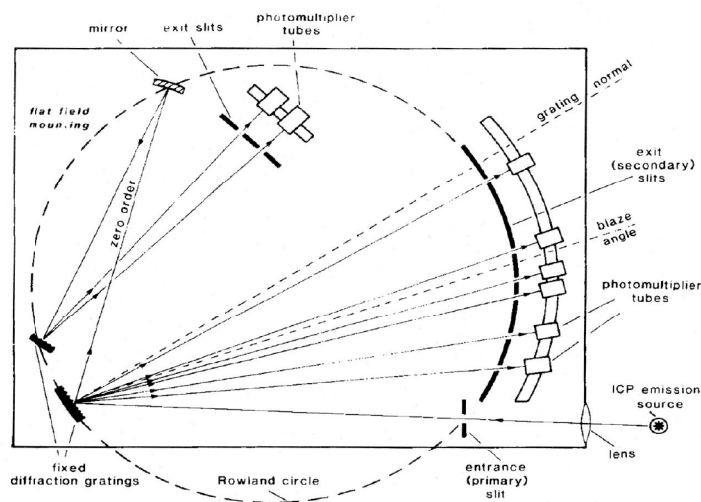
Mounted between the spray chamber and the injector, the sheath gas device enhances performance and stability by injecting a computer controlled, axial flow of argon around the aerosol prior to its insertion into the injector.

For samples with high salt content, e.g. 30 % NaCl, this minimizes contact of the sample with the injector wall and eliminates crystallization at the injector tip. The injector's uniquely large bore, 3 mm, also contributes to the ability to handle high solids such as slurries, and serves to improve detection limits by increasing the residence time of atoms in the plasma. An optional argon humidifier provides a moist nebulization gas which minimizes clogging of the nebulizer with high solids.

When alkali elements are to be determined, the sheath gas flow is automatically adjusted to optimize the con-

ditions for these easily ionized elements allowing a 7-10 fold improvement in their LODs.

- (a) A Paschen-Runge polychromator : The additional flat field mounting enables the determination of the alkali metals (K, Li, Na) which have their most sensitive Lines in the 500 -800-nm range.



- (b) A Czerny-Turner monochromator. contains only one (or two inter-changeable) photomultiplier tube(s) combined with a movable diffraction grating.

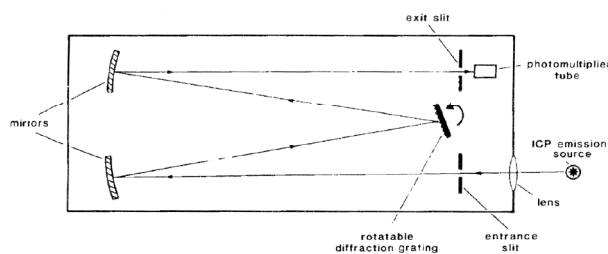


Fig. 2 Schematic representations of two major types of ICP-AES spectrometers.

#### 試料の導入

試料溶液は1l/m未満のアルゴンガスでネブライザーを用いてエアロゾル化し、スプレーチャンバで直径10 μm以上の液滴を除いた上で、プラズマ中に噴射する。プラズマへの試料溶液の導入量は2%未満である。当社では、様々な試料に対応するため、標準、高塩濃度用、HF用、超音波ネブライザ、水素化物発生器、固体試料用スパークアブレーションなど各種のカセット式サンプリング装置を用意している。

#### ・シース・ガス装置

シース・ガスでエアロゾルの周囲をアルゴンガスで軸方向に包むことにより安定化・高感度化をはかっている。アルカリ元素ではシースガス流量を最適化することにより検出限界(LOD)が7~10倍改善される。インジェクタの孔径が大きい(3mm)こと、加湿装置などにより先端のツマリは少ない。本機構は当社の特許となっている。

#### 高周波誘導結合プラズマ原子発光分析法(ICP-AES)

多種多様な元素を定量するには、複雑な発光スペクトルを元素ごとの波長に分離し、光の強度を正確に測定する必要がある。

#### 4. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)

Quantification of elemental abundances in samples by ICP-AES is based on the ability to separate a complex emission spectrum into its component wavelengths, with sufficient sensitivity and resolution to precisely measure light intensities at the characteristic wavelength of each analyte. Schematics of typical ICP-AES systems are shown in Fig. 1 and Fig. 2.

##### 4.1 Spectrometer design

There are two major categories of ICP-AES spectrometer (Fig. 2): polychromator (simultaneous), and monochromator (sequential) systems. Both are capable of measuring the full range of wavelengths used in AES, typically from the upper part of the vacuum ultraviolet (160 nm) to the limit of visible light (780 nm). Special MgF<sub>2</sub> optics and detector permits also the analysis at 134 nm.

Simultaneous spectrometers are direct reading designs (Fig. 2a). Light is focussed onto a fixed diffraction grating which splits the light into its component wavelengths. Exit slits located at pre-determined positions around a Roland circle are used to focus light of specific wavelengths onto individual photomultiplier tubes for measurement. The number of elements which can be determined simultaneously is limited by the physical space required to position photomultiplier tubes for adjacent wavelengths, up to 47 elements to be measured simultaneously. For the determination of elements such as P and S which have their optimum analytical wavelengths in the vacuum ultraviolet (< 200 nm), the spectrometer and its associated optics are purged with N<sub>2</sub>. One major disadvantage of polychromators is their high cost, because they require a separate suite of electronics for every analytical wavelength installed. They are also relatively inflexible, since analytical wavelengths are best chosen before the instrument is assembled. These limitations are not as great as might be expected, because in reality there is often only limited choice of analytical wavelengths. A POLYSCAN function permits to scan the spectrum over 4.4 nm in front of each particular

photomultiplier. Each detector becomes then a monochromator and brings the flexibility to the polychromator. The main advantages of polychromator systems is their speed of analysis and low running costs, since they potentially enable the determination of 47 elements in 1-2 min., using only 1 - 2 ml of sample solution. In practise the number of elements which can be quantified is limited by the sample type and the sample preparation procedure employed, and a maximum of 25-30 elements is a more realistic expectation for simultaneous analysis. Finally, the simplicity of polychromators ensures reliable operation and optimum short and long-term reproducibility. Sequential systems are based on computer controlled scanning monochromators (Fig. 2b), which can be pre-programmed to drive rapidly from line-to-line, measuring sequentially at each analytical wavelength chosen. Such systems are inherently cheaper and more flexible than polychromators because they can measure any wavelength required. The main disadvantage of the monochromator is speed, since the analysis time is directly proportional to the number of elements being determined. A 20-30-element programme which requires 1-2 min. per sample on a polychromator will typically take 5-10 min. on a monochromator, depending on the integration times and number of the elements. The volume of sample solution consumed will also be increased accordingly. Combined spectrometers employing both a polychromator and a monochromator provide optimum performance and flexibility but are correspondingly expensive.

##### <Setting a new standard...>

Figures of merit for ICP systems were described in an article in Applied Spectroscopy, Vol. 49, No10, 1995 (12A-18A). When the JY 238 ULTRACE is compared to these figures, it has a perfect score. It is the only ICP today that can make this claim.

##### • 分光系の設計

ICP-AESには、ポリクロメータを用いる（同時多元素分析型）とモノクロメータを用いる（シーケンシャル式）の二方式があり（図 2）、両タイプとも 160nm～780nm の波長域が測定できる。（MgF<sub>2</sub>窓と特別な検出器を使うと 134nm が可能）

同時型（図 2a）は、ポリクロメータで分光後、ローランド円上の出口スリットを通過、光電子増倍管で検出する。最高 47 種までの元素が同時に測定できる。このタイプは、分析対象波長ごとに電気系が必要で、コストが高く、融通性に欠ける。長所は、わずか 1～2ml の試料で同時に多元素の定量ができるため、分析速度が速くランニングコストが低いことである。なお、当社の POLYSCAN を使うと測定波長が広がり融通性に富む。一方、順次式（図 3b）は分析対象波長を順次取出し測定するため、未知試料の分析は容易だが、分析時間が長くなり、試料の消費量が多くなる。

ICP 方式の中で最も高性能な JY 238 ULTRACE の仕様を表 1 に示す。

##### • 放出スペクトル、干渉、輝線の選択

ICP-AES は、他の分光法と比べ干渉を受けにくい、輝線が重複する場合には問題となる。また、プラズマや分光器の迷光、輝線の広がり、とくに Al, Mg, Ca によるバックグラウンド放射の増加が問題となる。

Table 1 Figure of merit for ICP system

Figures of Merit	Measurements	Best Results	JY ULTRACE
Number of elements	Wavelength range	120-770 nm	120-800 nm
Selectivity	Ba(II) 230 nm line profile	$\leq 5$ pm	< 5 pm
Repeatability	RSD Mg(I) 285 nm line	$\leq 0.2$ % RSD	< 0.2 % RSD
Long-term stability	Warm-up time	$\leq 15$ min	< 10 min
	Long term	% RSD $\leq 1$ %	< 1 % RSD
Robustness	Mg(II)/Mg(I) ratio	$\geq 10$	> 10
Limits of detection	SBR Ni 1 ppm	$\geq 30$	> 30
	RSD background	< 0.3 % RSD	< 0.3 %
Accuracy	Calibration procedure	-Change in number of standards -Rejection of outliers -Possibility of weighting -No blank -Standard addition method	Yes Yes Yes Yes Yes

#### 4.2. Emission spectra, interferences and line selection

ICP-AES is less susceptible to interferences than most other spectrometric techniques, but the coincidence or overlap of emission lines remains a serious analytical problem. Many elements have large numbers of individual lines, Fe alone, for example, exhibiting > 1000 separate atomic and ionic lines between 200 and 300 nm. Compilations of ICP-AES lines and spectra provide vital information on potential spectral overlaps.

ICP emission spectra are also characterised by background continua. The background spectrum is not only due to emission from the plasma itself but also originates from stray light within the spectrometer, recombination radiation and line broadening effects. Background enhancements caused by Al, Mg and Ca are particularly problematic.

Line selection and the identification and correction for spectral interferences is one of the most critical aspects of successful ICP-AES analysis. The use of holographic grating, long focal length and simple optical mounting reduces the level of background, of stray light and enhance the resolution. The actual lines chosen by the analyst will depend on a number of factors including the resolution,

sensitivity and other characteristics of the ICP-AES instrument employed, and the composition of the samples being analysed.

---

うまいICP-AES分析には、輝線の選択、スペクトル干渉の特定と補正などが重要である。ホログラフィック回折格子と長焦点で単純な光学系を使うと、迷光によるバックグラウンドを減らし、分解能を向上させることができる。



## II Analysis of materials by Spark Emission

### 1. Introduction

Spark emission spectrometry is a rapid, precise and reliable method for elementary analysis of conductive solids.

Spark instruments are used on a systematic basis in the steel, metallurgy and foundry industries for developing, producing and providing quality control of metals and alloys.

Most elements are analysed directly and simultaneously including C, S and N at traces (from a few ppms) to major levels (several percents).

### 2. Source

A "spark" analysis consists in a succession of individual sparkings (each one with a duration of about 100 $\mu$ s) during a short period of time (usually less than 10s). Each sparking melts a small area of the sample to be analysed leading to the emission of a composite light.

For each element, a characteristic spectrum is emitted - formed by lines at specific wavelengths which correspond to the transitions between the various levels of energy of the cloud of electrons of this element.

The intensity of the emitted lines allows, under well defined excitation conditions, the elements content to be measured.

### 3. Spectrometer

The optical system of a spark instrument consists of a polychromator which scatters the spectrum and isolates the analytical lines of the elements to be analyzed.

In the JY 132F, a 50cm focal length Paschen Runge-type polychromator is used. It consists of an entrance slit, a con-

cave grating and exit slits. The slits, the center and the apex of the grating are located on a circle, known as Rowland's circle.

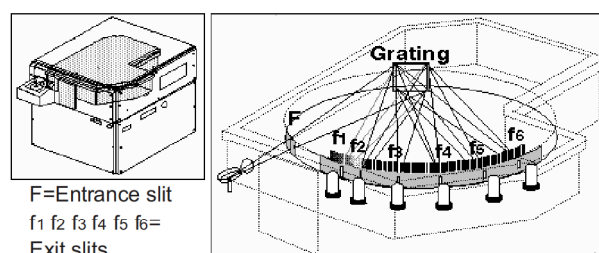


Fig.1 Principle of the polychromator

As a polychromator's performance basically depends on essential features such as brightness, stability, spectral purity and resolution, let's see how the various components of the system contribute to its performance, starting with the grating.

The diffraction gratings were initially engraved, then holographic. The last generation is that of the so called "blazed" holographic grating, whose mirroring angle is obtained by ionic machining.

Engraved gratings are cut line by line on special machines. Despite the very high precision of the engraving machines, these gratings may incorporate engraving errors which cause phantom spectra (ghosts) and stray light.

For holographic gratings, a polished support covered with photosensitive resin is exposed to the interference of two laser beams and processed chemically. This process allows strictly parallel and equally-spaced lines to be obtained.

## II スパーク発光による物質分析

### はじめに

スパーク発光分光分析装置は、鉄鋳、冶金、鋳物分野において主に品質管理用として、固体中の元素分析(ppm ~ %)に幅広く使われている。

### スパーク発生源

通常約10秒間、100  $\mu$ s間隔で試料をスパーク発光させ、そのとき形成されるプラズマから発せられる光の強度により定量分析を行う。

### 分光器

当社のスパーク発光分光分析装置JY132Fでは、焦点距離50cmのパスシェン・ルンゲ式ポリクロメータ(図1)を使っている。

ポリクロメータの性能は構成する光学部品、中でも回折格子の良否に左右されるが、当社の装置にはブレード・ホログラフ回折格子を採用している。従来のルーリングエンジンによる回折格子では周期的な誤差が問題になる。一方、ホログラフ型では、溝が正弦波状になるため、迷光は少ないが明るさに問題があった。ブレード・ホログラフ回折格子では、イオンエッチング法を導入し、ブレード角を持つことにより、明るさが格段



The grating is free of phantom spectra and stray light. However, the brightness achieved by the conventional holographic gratings is not as high as that of engraved gratings, as line profile is sinusoidal.

To achieve gains in terms of brightness, this profile is machined by ion bombardment, to achieve an echelle type profile according to the selected mirroring angle (blaze angle). Such blazed holographic gratings are much brighter than conventional holographic gratings.

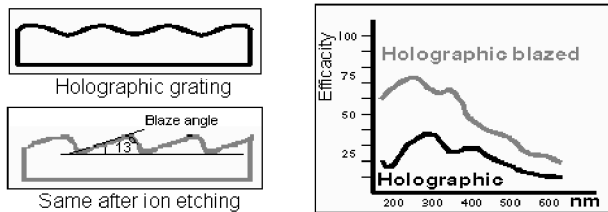


Fig.2 Light efficiency holographic grating with ionic etching

For a given grating and in a given order, the resolving power is proportional to the focal length of the optical system and to the reciprocal of the entrance and exit slit width. Let us remind that it is exactly the opposite for the brightness.

To achieve the resolution necessary for analyses (considering that the spark lines are larger than the ICP lines), one can increase either the focal length of the system for a given grating, or the number of lines of the grating for a given focal length.

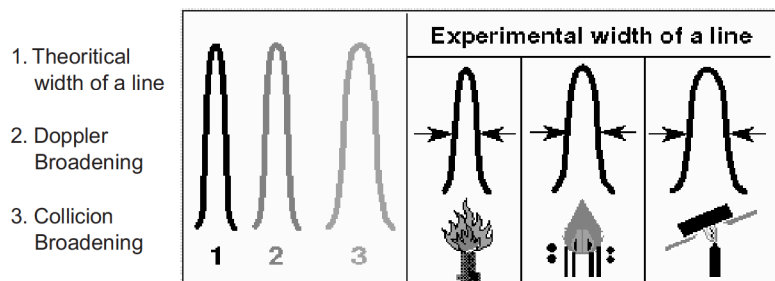


Fig.3 Line broadening in Spark compared to ICP

に向上した (図 2)。

スパーク発光分析装置では、発光スペクトルの幅がICPより広がるため (図 3), 焦点距離を短くしたり、溝の数を減らすことができる。分光器が明るい装置の安定化がはかれ、検出感度が良くなる。焦点距離 0.5m の小型装置は安定性が抜群で、3600 本/mm の高輝度ホログラフ回折格子を備えていれば、分析には十分な分解能が得られる。

分析対象元素の選択は、ポリクロメータの出口スリットとして金属マスクを置いて行うが、JY132Fは約200本のスリットやマスクを備えており、殆どの元素分析に対応可能である。必要に応じ測定波長幅を広げることにより光学アライメントやバックグラウンドの影響の解析できる機能はPolyscan System (図 4) として当社の特許となっている。

#### 分析装置

JY132Fは、Windows タイプの生産管理用装置で、ISO 認証に必要となる分析の質とトレーサビリティを保証できる。JY Metaltest という異物判別用ポータブルタイプも取り揃えている。

When the system's focal length is increased, its mechanical stability is impaired and, for the same grating, brightness is reduced. Stability is a critical characteristic for equipment which must retain its calibration characteristics over a long period of time. Further, brightness is invaluable as it is synonymous with good detection limits.

Thus, a compact optical system with a 1/2 meter focal length offers excellent stability. Resolution is adequate for analyses if the system is equipped with a grating with a high resolution (3600 lines/mm) and high brightness (blazed holographic).

In an emission spectrometer, the exit slits of the polychromator isolate the lines corresponding to the elements to be analyzed. This is the spectrometer optical layout.

Among the many lines of an element, a selection of a few lines is adequate to meet most analytical requirements. This is the reason why the JY132F polychromator is equipped with a metallic mask of about 200 lines, allowing all possible elements in the usual matrices to be dosed at various concentrations.

When the mask is aligned, all its slits are aligned.

Only the slits of the optical programme of the instrument are kept opened but further on site extensions are easy.

It may be advantageous to explore the spectrum on either side of each line, either over a short distance, to check spectral alignment, or over a medium distance, to assess the influence of the emission background, or over a larger distance to use other analytical lines.

This is done by the Polyscan (JY patent) system which consists in the movement of the entrance slit along the Rowland system.

#### 4. Instruments :

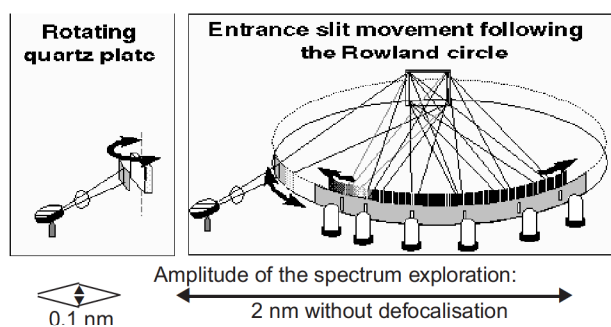


Fig.4 Principle of the Polyscan

The JY132F is a laboratory instrument for production control. Equipped with the JY Windows software it guarantees the quality and the traceability of the analysis, essential part of the ISO certification.

The JY Metaltest is a mobile instrument and can be brought on site to sort the scraps or, to identify final products and prevent mix ups before despatching.

### III Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

#### 1. Introduction

For many industrial applications, it is essential to know the chemical composition of the product, both at the surface and in the bulk. Whether the application is coated steels, e.g. for car bodies, or semiconductor wafers, e.g. for integrated circuit manufacture, the surface composition determines many important parameters such as appearance, corrosion resistance, adhesion, conductivity, etc, while the bulk composition is important for the stability and long life of the product.

Only one technique, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) can provide both the surface and bulk composition, quickly, cheaply, and with high sensitivity to all elements (including the gaseous elements), for almost all solid materials, including metals, metal alloy coatings, semiconductors, polymer coatings, powders, glass, ceramics, etc.

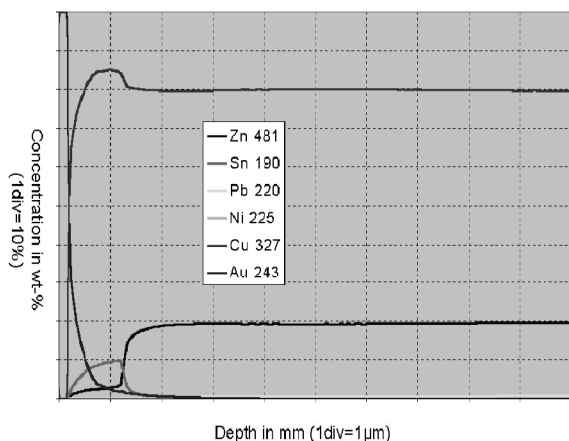


Fig.1 Depth profile analysis of a gold coated watch bracelet

As the name suggests, GD-OES combines a glow discharge source (GD) with an optical emission (OE) spectrometer. Glow discharges will be familiar to many readers from experiments at school or university. A glass tube containing two metal electrodes is filled with a low pressure of argon, then a potential is applied across the two electrodes. A plasma is created inside the tube and the tube is seen to glow.

#### 2. Source

The source now used in GD-OES is quite different in detail from the glass tubes used in teaching laboratories. The cathode is replaced by the sample to be analysed while the positive electrode (anode) is a hollow metal tube.

When a potential is applied, argon ions are generated which will be attracted to the sample where they impact with sufficient energy to knock atoms off the surface. These «sputtered» atoms then enter the plasma where they are excited by collisions. Then they de-excite by optical emission, hence the «glow». De-exciting atoms emit photons with characteristic wavelengths (e.g. Fe at 371.994 nm or H at 121.567 nm). By measuring the signals at these wavelengths, we can then measure the numbers of each type of atom coming from the sample.

The inside diameter of the tube, or hole, is typically 4 mm. The tube is positioned very close to the sample surface, typically 0.1-0.2 mm. This ensures that sputtering of the sample occurs only in the area of the sample opposite the hollow tube.

### III グロ-放電発光分析装置

#### はじめに

様々な産業分野で、材料の全体(bulk)および表面の組成を正確に把握することは必要不可欠である。現在、金属、半導体、コーティング膜のほか各種材料の元素組成(バルクと表面)を、素早くかつ安価に検出できる分析法は、グロー放電発光分析装置(GD-OES)ただ一つである。図1に金メッキをした腕時計のバンドの深さ方向の組成分析結果を示す。

GD-OESは、字義通りグロー放電源(GD)と分光分析装置(OES)を組み合わせたもので、低圧アルゴン中でのグロー放電による発光スペクトルを測定する。

#### グロー放電源

現在GD-OESでは、陰極に分析試料が、陽極には中空の金属管が使われている。電圧を印加するとアルゴンイオンが生じ、陰極から試料の原子がたたき出され、プラズマ中で励起される。この励起原子が基底状態へ遷移するときに放出される光の波長と強度から、試料の元素を定性・定量分析する。

陰極管の内径は約4mmで、試料表面に非常に近接させているため、高周波パワーとガス流量を上手く調節すると、特定部分の試料を急激にスパッタリングすることができる(図2)。



When the operating conditions of the source are chosen carefully, for example, at specific values of argon pressure and applied rf power then uniform and rapid sputtering of the sample occurs.

(Nota : The potential applied to the sample is varying at high frequency for both conductive and non-conductive samples to be analysed with one source).

Sputtering rates are typically 1-10  $\mu$  m/min, equivalent to about one atomic layer every 6 ms. Since optical signals can be recorded at ms speeds for many minutes, it is possible, in GD-OES, from the one sample, to record signals from the first atomic layers of the surface down to depths of tens of micrometres.

Thus, in this rather complex process, the sample is sputtered

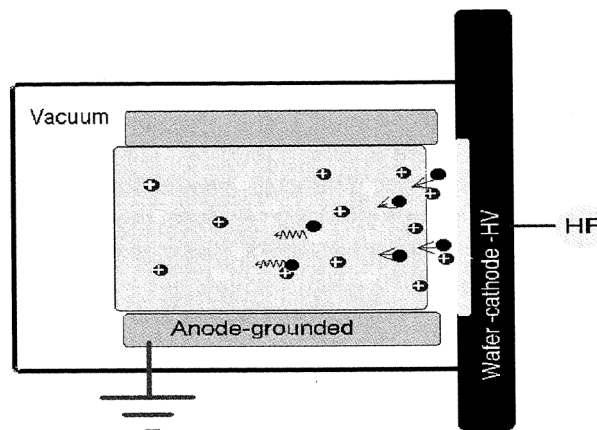


Fig.2 Principle of a glow discharge

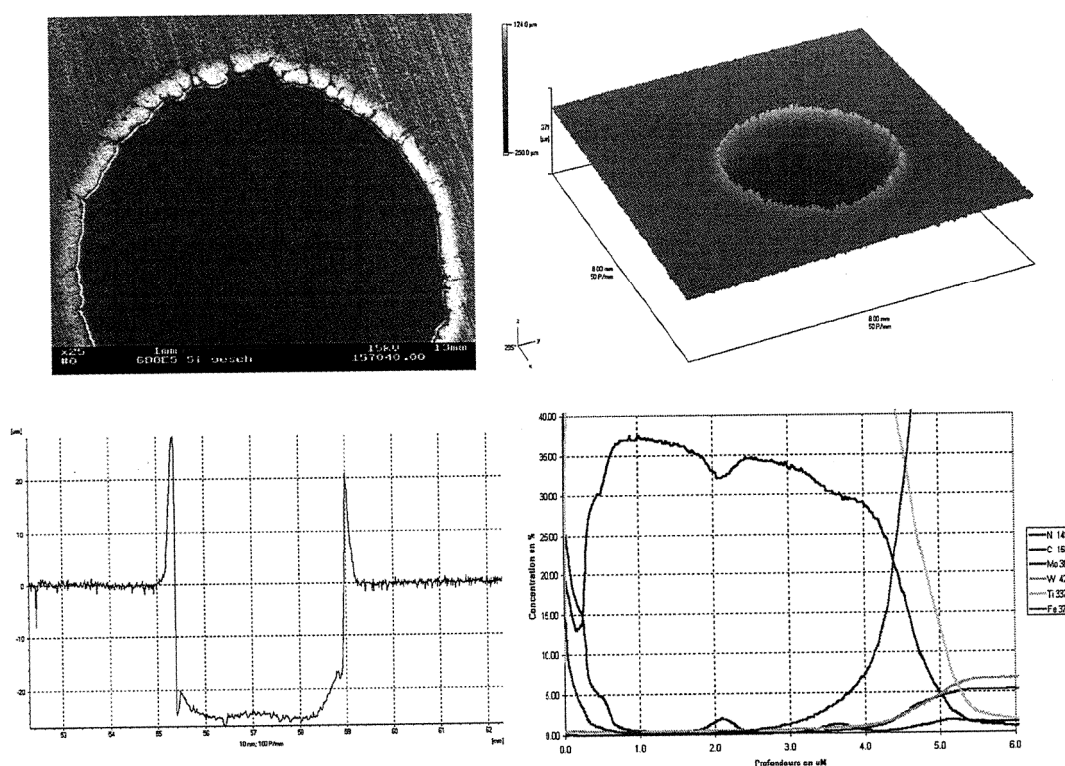


Fig.3 Record of a crater shape and depth profile analysis

通常スパッタ速度が1～10  $\mu$  m/min, ミリ秒単位の発光を記録するため, 表面原子層から数十10  $\mu$  mにわたる組成の深さ分析ができる。高周波を用いた当社のGD-OESは, 導電性, 非導電性いずれの試料も測定できる。図3にクレータの形状と深さ分析例を示す。

分光器

GDで生じた光はポリクロメータまたはモノクロメータでスペクトル解析されるが, ポリクロメータでは各元素毎に検出器を備えた構造となっている。図4に自動車用鋼板の深さ方向の定性・定量分析結果を示す。

分析装置

当社では2種類のGD-OPSを製品化している。

- ・JY5000Rf: 本機は50cmのポリクロメータが特徴で, ウエハの品質管理用として自動機を日本のデバイスメーカーに納入している。図5にBPSGの深さ分析の例を示す。
- ・JY 10 000Rf: 本機は1mのポリクロメータによる高分解能が特徴で, R&D用として優れている (図6)。

and an optical signal is produced which measures the composition of the sputtered material.

### 3. Spectrometer

The optical signal emitted by the sputtered atoms leaves the source through a window and is focussed onto the entrance slits of one or more spectrometers (polychromator or monochromator).

If the instrument contains only one spectrometer, it is usually a polychromator with a number of fixed channels, one for each characteristic wavelength (element) of interest.

The principles of spectrometers have been described previously for Spark and ICP.

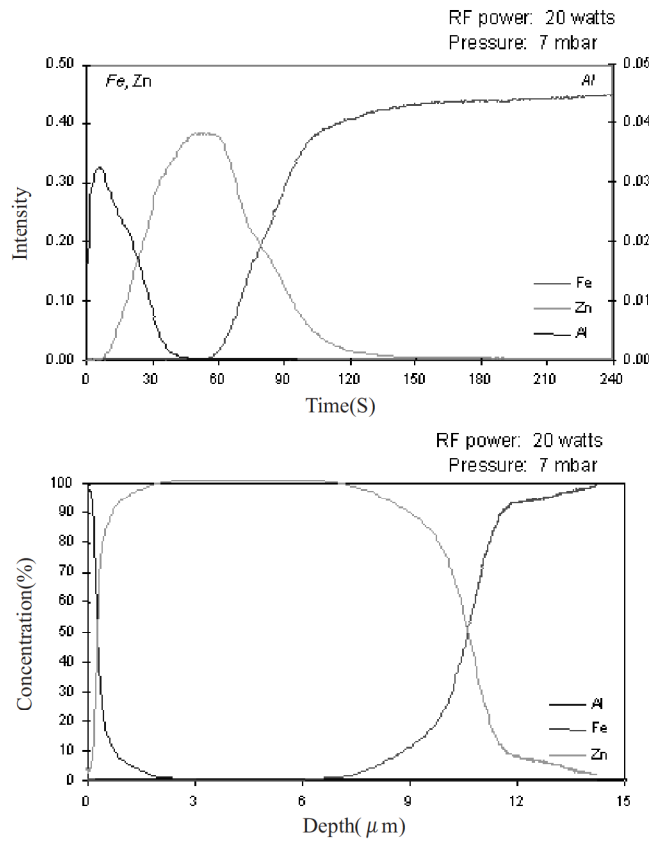


Fig.4 Quantitative depth profiles: Al on Zn on steel, for automotive

### 4. Instruments

2 instruments are proposed which differ by their optical resolution.

The JY 5000Rf features a 50cm poly and is an ideal instrument for production control. 2 dedicated versions of this instrument coupled with a robot have been delivered to one of the leading semi-conductor manufactures in Japan for the monitoring of wafers.

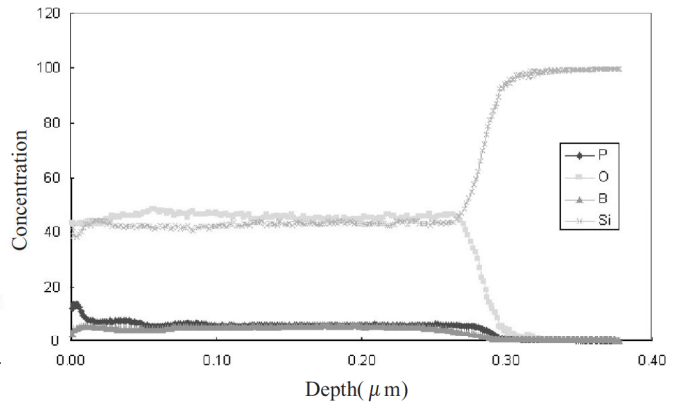


Fig.5 Example of quantified depth profile of a BPSG

The JY 10 000Rf (with a 1m polychromator) offers an unmatched resolution and is the instrument for complex applications and research.

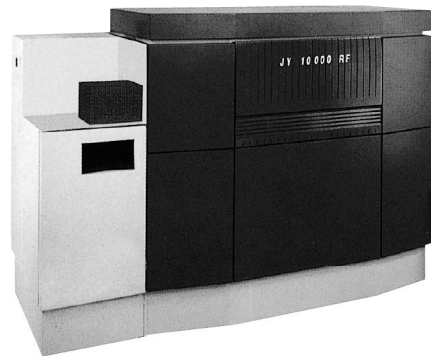


Fig.6 Glow discharge optical emission spectrometer JY 10 000RF



Y. LANG  
JY EMISSION - France  
General Manager



D. ARNIAUD  
JY Emission Division - USA  
Vice president



P. CHAPON  
JY Emission France  
Spark & GDL Product Manager



Ch. DERAED  
JY EMISSION - FRANCE  
ICP Product Manager



O. ROGERIEUX  
JY EMISSION FRANCE  
R&D Manager

Free Talking  
座談会

## 若手ホリバリアンたちが語る 『デジタル時代の技術情報サービス』

「日々、膨大な量の技術情報が、我々の目の前を次々と通り過ぎていく。そんな中、どのような情報を、どのようなメディアを使えば正確かつ迅速に捉え、発信できるだろうか？」1998年正月、若手ホリバリアン達が、こんな大きなテーマについて話し合った。そこには王道は見つからない。しかし、デジタル・ツールなしでは語れない時代には違いない。とにかく、今、直ちに行動することこそ生き残りの絶対条件であり、彼らは果敢に挑戦している。



<出席者>

浅見哲司：エンジン計測設計部

ジョブリーダー

野村 聡：基礎技術開発部

ジョブリーダー

栗田芳彦：ドキュメントセンター

前野晃男：広報室

早川 昇：分析システム直販営業部

馬場健次：知的所有権部

<司会>

沢本昌順：ドキュメントセンター

チームリーダー

(出席者の初夢を各人物紹介コーナーに掲載)

沢本：最初に、本座談会を開催するに至った背景を簡単に紹介します。地球温暖化防止京都会議COP3が昨年12月に開催され、ホリバが関連行事に積極的に参画したことはみなさん良くご存じの通りです。その際、ホリバは環境計測機器メーカーとして新たな試みをしました。一つは、環境計測に関する国際会議(International Conference on Environmental Monitoring and Protection)の開催、もう一つは、技術情報誌 Readout HORIBA Technical Reports< English Edition No.1>の発行です。いずれも、環境計測に関する技術情報を世界に向けて発信することによって地球環境保護に貢献したいという願いからです。

私はドキュメントの制作担当として両方のプロジェクトに関与しましたが、この時、技術情報の受・発信方法、とくに技術情報とデジタル技術の関わり合いについて多く考えさせられました。毎日毎日、膨大な量の情報が、我々の目の前を次々と通り過ぎていく。そんな中、どのような情報を、どのようなメディアを使えば正確かつ迅速に捉え、発信できるだろうか？」という疑問です。

そこで本日は、研究開発から広報まで社内各部門で情報の収集や制作・発信を担当する若いみなさんと話し合い、それぞれの日常業務を通して、デジタル時代の技術情報サービスのあり方について考えてみたいと思います。

まず最初に、ドキュメントセンターでマニュアル制作を担当している栗田さんからお願いします。



## <技術情報サービス・プロの出番>

**栗田:**最近の我々を取り巻く状況は三つのキーワードに集約できると思います。膨大、迅速、そしてグローバル化です。いずれも、顧客満足を目指したものです。

取扱説明書の制作は、座長の沢本さんが担当され始めたころの20年前には、半年に1~2件程度のペースだったと聞いています。それが、今では、年間約600件、内半分が英文です。しかも、取り扱うドキュメントの種類は、取扱説明書やサービスマニュアル、セミナーやセールス・プレゼンテーションなどの営業資料、さらにはReadoutのような技術論文まで種々雑多です。

このような量・質・時間の急激な拡大に対応するためには、デジタル技術を駆使してデータベース化を進める以外方法はないと考えています。具体的には、既存の紙資産を電子データ化し再利用し易くすること、いろいろなツールで作った情報をPDF(ポピュラー・ドキュメント・フォーマット)化してデータを取扱い易くすること、そして、CD-ROMやインターネットなどのマルチメディアを通して幅広くリリースすることです。

### 栗田芳彦

ドキュメントセンター  
1991年入社  
ドキュメント制作環境の  
構築



全社共有の文書データベースが構築され文書と図面が登録されている。また、文書作成支援ツールとしてSGMLエディターが各HORNETに搭載されていて、データベースから必要な情報を検索・表示し、エディターの雛形にそってテキストや図を流し込めば文書が作られていく。完成した文書は電子決裁の後、アクセスレベルを決めてデータベースに登録。人の頭の中に格納されていた情報がデータベースに積み上げられていく……そんな環境の実現が私の初夢です。

**野村:**技術情報をPDF化するとどんな利点があるのですか？

**栗田:**まず、データの圧縮機能も優れていて、大量の情報をコンパクトにできます。また相手の環境を限定せず、同じデータをWindows、Macintosh、UNIXで使用できます。そして、PDFデータの作成には特殊な手続きは必要なく、普段使われているWordやExcelのデータを印刷する感覚でPDFデータへ変換できます。そういった特徴をもっているため、情報を共有化しようとする時に非常に便利です。

また、拡大・縮小が容易な点もメリットです。今回、ReadoutCOP3記念号は雑誌発行の他に、CD-ROM化、インターネットへの掲載もしましたが、いずれもPDF化しています。例えば、分析計の記録計出力チャートなども任意に表示でき、S/N比も鮮明に読取れます。

**浅見:**便利なのはいいが、拡大し過ぎてアラまで見えのはチョット困るな(笑)。

次々とリリースされるソフトの中で、どれが最適か否かは議論の別れるところでしょうが、結局は、我々技術者だれもが容易に扱えるものが生き残るのではないのでしょうか。

**沢本:**そうですね。技術情報資産は将来に継承されなければなりません。それを扱うソフトは日に新たに進む状況で、100%完全主義は通用しない。むしろ、既存の枠にあまり固執しないで、その時代に最適なものを選択すれば良いという謙虚さと厚かまさが大切になります。

次に、知的所有権部の馬場さんから、技術情報収集に関し最近の話題をご紹介ください。

**馬場:**私は特許や技術文献の検索を担当していますが、ご多分に漏れず、この分野でもデジタル化がもの凄い勢いで進んでいます。通信速度が

速くなったお陰で、全文検索が簡単になり、得られる情報量は格段に大きくなっています。また、GUI(グラフィカル・ユーザー・インターフェース)が発達し、誰もがインターネットを通して簡単に検索、あるいは発信できるようになってきました。このような情報環境の発展を積極的に活用しようと、特許庁では、平成10年4月からパソコン出願を受け付ける予定です。

**早川:** ということは、発明したら直ちに出願・受理されるということ？

**馬場:** 原理的にはそうです。大量の発明・改良が次々と生み出され、いつときでも早い権利化が求められる今日、出願に関わる事務作業の効率化は緊急の課題で、パソコン出願は大いに役立ちます。もっとも、発明者自身が、カンドコロを押さえた明細書が書けるという前提条件が必要ですが。

この点は、技術者が自分自身で文献を検索しようとする場合にも当てはまると思います。インターネットの普及により情報が溢れており、どこの、どのデータベースにアクセスすれば早く目的を達せられるかを考えないと、Webに溺れてしまい、いつまで経っても必要な情報が得られない。デジタル・ツールが増え、一般技術者達に開放されればされる程、正確で効率的な文献検索や特許出願をするためには、より高度な専門知識やスキルが必要になってきます。

さらに、知的所有権の問題があります。平成10年1月1日から著作権法が改正され、著作者がインタラクティブ送信を行うためサーバーなどにアップロードする行為にも権利が及ぶようになりました。

情報サービスや特許・法務関連部門は、従来のように、検索や出願などの業務を自ら行うだけでは不十分で、クライアントへの適切なアドバイスや啓蒙が重要になっています。ここら当たりが我々プロの出番かなと考えています。

**沢本:** エンド・ユーザ・コンピューティングが拡大すればするほど、インフォメーション・サービスを担当する我々の役割がますます重要になってくると言うことですね。頑張らなくちゃ！

### <デジタル時代に応じた意識改革を>

**沢本:** 栗田さん、馬場さんのお二人は、社内あるいは社外の技術情報を収集し加工する、どちらかと言うと、二次的な情報サービスを担当されておりますが、次に、一次情報の受・発信をしておられる野村さんは、日頃どのようにデジタル機器を使っていますか。

**野村:** 私が所属する基礎技術開発部は明日の飯の種を作れというのが命題です。新しいネタ探しに学術文献を読んだり、学会などに研究成果報告して反響を確かめたりする機会が少なく有りません。これは、実験データの整理にも言えることですが、大量に集めた情報を如何にうまく整理するかが開発効率向上にとって重要な課題です。そのためには、確かにデジタル技術は有効なツールには違い有りませんが、次々とアップデートされるデジタルツールを追いかけることが我々の主たる仕事で

**馬場健次**  
知的所有権部  
1991年入社  
特許技術契約開発業務連



今日は水曜日、SOHO(Small Office, Home Office)の日である。

まず、1日の予定をモバイルパソコンで確認する。特許と人物検索の依頼のE-mailがあった。とりあえず、午前中にこの検索を処理し依頼者に報告する。昼からは、期限の近づいてきた拒絶理由への対応である。社内特許データベースにアクセスし過去の類似の審査例を探し出すことができたので、意見書が書けそうである。あとは、E-mailで上司に報告し、チェックを待つだけである。週の真ん中の日のSOHOは、生活・仕事のリズムを整える上で非常に有効だ。「おもしろおかしく」これは堀場の社是である。

はない。それを追いかけてはじめると、本来の仕事がお留守になるという、本末転倒なことにもなり兼ねない。

早速、先程の馬場さんの“クライアントへの適切なアドバイスを”という提案を活用させていただきますが、栗田さん、先程紹介いただいたPDFの他にも役に立ちそうなツールをアドバイスいただけませんか。

**栗田：**今の所、見せるツールとしてはPDFが優れていると思いますが、技術情報の整理・加工という点ではSGMLの活用が有効と考えています。これは国際規格ISO8879として1986年に制定されています。電子的な文書データの多角的利用と異機種間の文書交換を目的とした文書の表現形式で、検索機能にも優れており、将来、SGMLの汎用性を高めた改良SGMLをもとに作られたデータをPDFで提供することになると予想しています。これら二つのツールが世の中の主流になるのではないのでしょうか。

野村さんからは情報処理ツールについての最新情報を研究開発担当者に提供して欲しいとのことですが、逆に、我々ドキュメント制作部門から開発部門に対しては、製品を開発する時に発生する情報をデータベースに登録して再利用できるようにしてもらいたいですね。

**前野：**広報室でも同じことが言えますよ。製品のデザインにしても、カタログや展示会、広告といった販売促進活動にしても、もっと早い時点で開発情報を入手することで多角的な発想ができます。

**浅見：**お言葉を返す訳ではありませんが、開発設計の担当者は全く逆の認識ですね。ドキュメントや広報などサポート部隊は、なんでもっと早く開発設計に関与してくれないのだろうかと考えてしまうことが少なくない。

**野村：**技術情報もそうですが、一般の社内決裁関連書類の作成・運用の効率化も必要ですね。折角、HORNET(ホリバの社内LAN)が整備され、一人一台のパソコン環境が実現されているのに、私が頻繁に書く社内書類の中には未だに手書きを前提としているものが多くある。なんとかならないのでしょうか？

**馬場：**発明を譲渡する場合のように、書面で残しておかないと面倒なことになりかねないこともあります。ハンコ付き書類でも作成過程でもっとデジタル化できるはず。電子決裁の問題もありますが、社内規程の変更でクリアできるような書類が少なくないことも事実です。

**沢本：**情報の処理や送・受信にはデジタル化・ネットワーク化で解決できるでしょうが、これらのツールを有効に機能させるためには、扱う我々自身を変えて行く必要があります。大きくは、社会制度的・文化的な意識改革も合わせて必要なことを示唆していますが、これには、外国との交流、つまり異文化との交流が大切になります。

#### 野村聡

基礎技術開発部  
ジョブリーダー  
1990年入社  
センサ等基盤技術の  
研究開発



毎日の仕事上のメモノートの内容を、毎日自動的に電子情報に変えてくれる。ちょっとした思い付きをパソコンにささやいておけば、それがテキストファイルになってくれる。ついでに“これはXXフォルダに仕舞い込め！”と一声かけるだけで、そのファイルを整理して保存してくれる。そんなシステムができればありがたいですね。けど、オフィスのあちこちで、パソコンで囁く人、叫びかける人が居るというのも、想像すると笑ってしまったりして、、、。夢はさておき、無い物ねだりをする前に、折角の電子情報ツールを猫に小判状態にしないように、使う人個人の努力も結局必要だろう、と再認識した座談会だった



## <リモートメンテナンスからホームページまで>

**沢本:**ところで、浅見さんは、MEXA-7000(自動車排ガス計測システム)を海外子会社との共同で開発しましたね。デジタル技術をどのように活用されましたか？

**浅見:**この製品は、みなさんご存知のように、世界の排ガス計測市場の9割を占める当社の主力製品です。当然、MEXA-7000は、アメリカ・ヨーロッパのホリバグループ各社の総力を挙げて開発に取組みました。分析計のハードの開発や仕様のまとめは日本がおこないましたが、ヨーロッパの意見も仕様に多く取り入れられています。私はソフトウェアの開発を担当しましたがソフトウェアはISDN回線を通じて常に情報をやり取りできるようにして日本とアメリカとで共同開発しました。永年のノウハウを集大成した仕様を実現できたお蔭で、最近の不況を吹き飛ばす勢いで売れています。

今後の課題は、分析ソフトの通信サービスとリモートメンテナンスだと思います。

MEXAのように高度な分析技術情報サービスが欠かせません。一例を挙げると、昨年開発したMEXA-4000MS(自動車排ガス中有害大気汚染物質分析装置)などは、その典型例かも知れません。この装置には、排ガス中に含まれる各種成分の質量分析スペクトルデータをインストールさせていますが、将来は通信回路線を経由したデータサービスも考えられています。

リモートメンテナンスに関しては、故障時の修理対応だけでなく、我々計測機器メーカー自身が客先における稼動状況をモニタリングしておき、事前に故障を予防したり、最適な運転条件をサービスすることなども有効でしょう。現在、こういった通信設備をお客様のところに設置していただけるか、誰がこういったメンテナンスをしてゆけるかを検討しているところです。

具体的にこれを実現するためには、お客様からどれだけ情報を開示していただけるかが問題になります。

**沢本:**セキュリティの問題ですね。この問題は、お客さまとの間で双方向の情報交換する上で、今後ますます重要になってくる課題でしょうね。

この点、営業を担当されておられる早川さんはどうお考えですか？

**早川:**お客様の機密情報は決して他に漏らさない。これは営業のイロハです。その上で、お客様とメーカーとが一緒になってより良いものを作り上げて行く。このために互いの信頼関係を如何に構築するかが、我々営業担当者の腕の見せ所と言えましょう。

営業には、伺い営業、自社製品PR、新製品のプレゼンテーション、そしてコンサルティング営業の4段階がありますが、これからは、お客様と一緒に考えて考えるコンサルティング営業でないと生き残れません。

私が担当する赤外線放射温度計はあらゆる分野の技術者に手軽に使っていただく、いわば、温度のテストです。ところで、放射温度計で正確な温度を知ろうとすると、測定対象に合わせた放射率を設定することが

### 前野晃男

広報室  
1994年入社



情報革命の時代に生きていることについて、僕はとても不感症になってると思う。自分自身に問い掛けてみる。産業革命以上の革命といわれる、その価値をホントに実感できているの？

インターネット時代の物モノは、それはそれは便利だ。「いろんな手間や時間が省略できて、便利だなあ」なんて感心している。想像してみると、インターネットがあれば省略できるモノってすごく多い。省略できないものはないくらいに。それこそ、いままでの価値感が意味を失う。

今年あたりはインターネットも遊びの時期が終わり、生活そのものに。折角こんな時代に生きてるんだから、こうなりゃ無関心や不感症は損するだけだな。大きな夢描いて、仕事もアソビも楽しいこといっぱいやって人生を謳歌してる、そんな年にしたいもの。

なんていいながら、世間から省略される側になってたりして。

必要になります。我々メーカーには、色々な分野でお使いいただき蓄積してきたノウハウがありますが、個々のお客様の使用環境はよくわかりません。ニーズを正確に把握しなければ、良いコンサルティングはできません。

**浅見：**お客様との情報交換はホントに欠かせませんね。この間も、ある自動車メーカーに新製品の仕様打合せにお伺いしたとき、私よりMEXAに詳しい方がおられ、逆に、教えていただいたりして。(笑い)  
でもこういった情報交換を通じて我々開発部隊もお客様が何を要求されているのかわかるし、製品仕様にフィードバックできます。

**早川：**とは言え、何千、何万という不特定多数のお客様との情報交換は、言うは易く、行うは難しです。現在、E-mailやインターネットを使ったアンケートや技術情報提供の準備を進めていますが、将来は、業界全体を巻き込んだ情報空間、サイバーネットへの展開も夢見ています。こちら当たりが、デジタルツールのご登場を願いたいところですね。

**沢本：**業界ぐるみでとのお話ですが、広報室でホームページの企画・制作を担当している前野さん、最近、XGT(X線分析顕微鏡)の関連でインターネット上でフォーラムを開設しましたね。

**前野：**当初、このページは、新製品PRの他にオープンメディアであるインターネットをいろんな角度から実験したいという狙いがありました。フォーラムという形でお客さんを巻き込み、XGTに関する情報をできるだけフェアにオープンにしました。いざ開設してみたら、X線分析顕微鏡にはこんな面白い使い方ができるよとか、逆に、ダメだよとか、分析業界の垣根を越えて情報が届きます。インターネット時代の新しいマーケティングの一つかなと感じます。また、フォーラムの良さは、単に自社製品だけではなく、競合メーカーの製品についても論議される点です。これは、我々メーカーにとっても、ユーザにとっても真の情報獲得に役立つはずです。インターネット時代には既存のしがらみや枠に促われないマインドこそ重要なキーワードだと思います。

**馬場：**最近、パソコンやモバイル業界の中でもこの類のフォーラムがあり、私も言いたい放題させてもらっています。ただ、この情報に開発担当者が直接レスポンスするとすると、彼らがパンクしてしまう。何らかの工夫が必要ですね。

**沢本：**ホリバでは、クレームの中に宝の山があるという認識のもとに、カスタマサポートセンターを設置してお客様からのさまざまなご質問にお応えしています。しかし、正直、マイナーな情報は出しにくいし、誤った情報の開示は、かえってお客様の不利益を招くこともある。社外への情報サービスは、ツールの整備に合わせ、情報の質にも十分に気をつけなければなりません。とくに、ホームページのように不特定多数の人々に情報提供しようとする場合には気を付ける必要があります。

#### 浅見 哲司

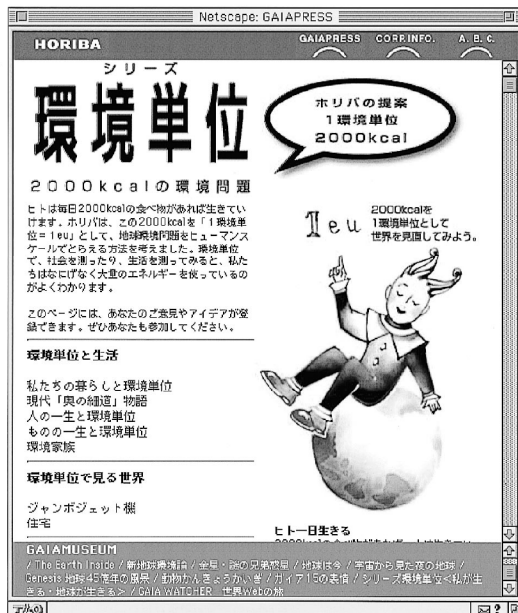
エンジン計測設計部  
ジョブリーダー  
1985年入社  
エンジン計測関連機器の  
ソフトウェア設計開発



私は仕事を通じてコンピュータを使ってきたが、時代につれ用途が広がってきたようだ。科学演算や制御用に始り、データベース用としても使われるようになった。今では通信が流行である。今や地球の裏側にある分析計の画面をリアルタイムに目の前に表示することも可能だ。火星に送った探査機はマイコンで制御され、宇宙から情報をどんどん送ってくる。そんな世の中になった。リモートメンテナンスやネットワークを介した情報提供などが技術的にできないという言い訳はもはやできなくなってしまった。顧客の夢をかなえるのも我々の夢である。夢というより宿題といったほうが適切かもしれない。初夢にしてはどうも寝覚めが悪い。



**前野:** 企業のホームページはややもすると宣伝的、独善的になりがちですが、広報室では、ホリバは地球環境に貢献する企業であるというコンセプトで、現在GAIAPRESS(ホリバのホームページ)を通して、環境に関連する独創的な情報をリリースしています。例えば、昨年ホリバは「環境単位」という新しい単位のコンセプトを提唱しました。この単位は、実感しにくい環境問題を自分自身が"ものさし"となることで理解しようという試みです。つまりヒト一人生きるために最低限必要とされるカロリー、2000Kcalを1EU (Ecological Unit) として、身の回りのものと比較してみると、なに気なく使っているものがどれほどのエネルギーを消費しているかを実感することができます。昨年のCOP3と同時期に開催されたエコジャパンでは環境単位の解説コーナを設けましたが、何人も女子高校生がこのコーナに集まって盛り上がっていたのが印象的でした。

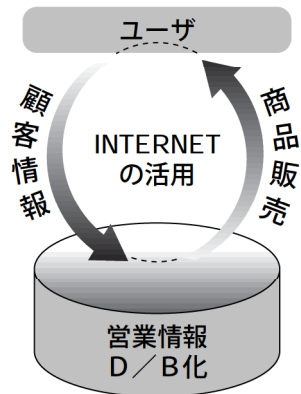


**早川昇**  
分析システム直販営業部  
1991年入社  
科学計測関連機器の  
営業・企画



私の初夢。それを一言でいうとダイレクトマーケティングの実践だ。多言は不要。イメージで表そう。

ダイレクトマーケティングの実践



↑ ↓  
新製品企画  
拡販企画

<ウルトラ・クイック・サプライヤー>

**前野:** 広報室の担当業務の一つに製品のカタログの制作がありますが、この分野にもデジタル化の波は急激です。市場ニーズが多様化に対応するために、ホリバでも各製品の機種がますます増加しています。当然、カタログの種類も急増しており、如何に速く制作し管理するかが大きな課題になっています。ある電機機器メーカーではオン・デマンド印刷の完全導入により、カタログ在庫がゼロだそうです。

**栗田:** じつはドキュメントセンターでもサービスマニュアルの紙版下は5年前より電子データに取って代わっています。また、2年前からはオン・デマンド印刷による在庫ゼロを達成しています。次にねらうところはもう一步踏み込んでオン・デマンド・デリバリーといったところを考えています。

**早川:** 必要なもの(情報)を、必要な時に、必要な人にとどける。これこ



そ、まさしく、今年の年頭講話で社長が提示された“UQS”(ウルトラ・クイック・サプライヤー)です。営業の最前線を担当する私は、CS(顧客満足)の原点は、やはり、UQSだと強く感じています。この環境の実現にもっとも有効なのがデジタル技術だと思っています。

**沢本:** これまで、それぞれの部署でどういう情報が求められ、デジタル化しなければならないかと言う、ニーズ・シーズを中心にお話いただきましたが、そろそろ予定の時間も迫って参りました。本座談会をお正月に開催したのを記念して、本日のテーマ“デジタル時代における技術情報サービス”について、みなさんそれぞれから、一言ずつ初夢をご披露していただき、今後の指針の一助としたいと思います。

(各メンバーの発言コーナをご覧ください。)

**沢本:** いろいろな立場からの初夢をありがとうございました。

皆さんの担当業務はそれぞれ異なりますが、技術情報サービスに携わる者として共通する部分が多くありました。つまり、ホリバリアン一人一人が、質の高い情報を創出し、いかに迅速に処理し、共有化するかが生き残りの絶対条件となっていることを痛切に感じました。

技術情報サービスの基本は、社内かそれとも社外か、国内かそれとも海外かには関係なく、利用者が望む情報を、望む形で、その時代の最高のメディアを使って、今、直ちに受信・発信することです。このためのキーワードがデジタル化、データベース化、ネットワーク化、そしてグローバル化だと思います。と同時に、その実現の鍵を握っているのは、本日座談会に参加している我々自身であることを改めて認識しました。

最後に本日の座談会のまとめをさせて頂き、私の初夢に代えさせていただきます。

本日はどうもありがとうございました。

**沢本昌順**  
ドキュメントセンター  
チームリーダー  
1975年入社  
各種技術ドキュメント制作の  
統括管理



## 顕微分光測定装置

【登録番号】 特許第 2048822 号

【発明者】 右近寿一郎

### 【分野・目的】

本発明は、例えば半導体製造工程や電子材料の解析等の分野において、材料の表面分析や組成分析に用いられる赤外顕微鏡(FTIRと顕微鏡との組合せ)に関する。

従来は、測定対象部位が試料全体のどの位置にあるかを確認するのに、遮光マスクを取除いたり、スリットを移動させて確認していたが、その度に遮光マスクの再設定が必要となり、再現性に欠け精度の高い測定ができなかった。

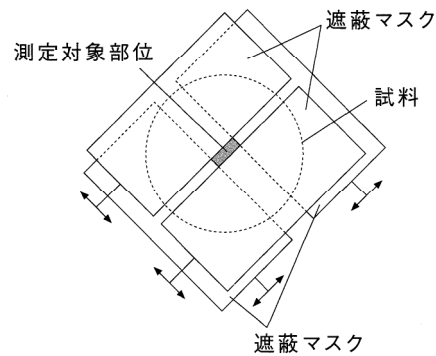
本発明は、赤外顕微鏡において、測定対象部位が試料全体のどの位置にあるかを速やかに確認できることを目的とする。

### 【概要】

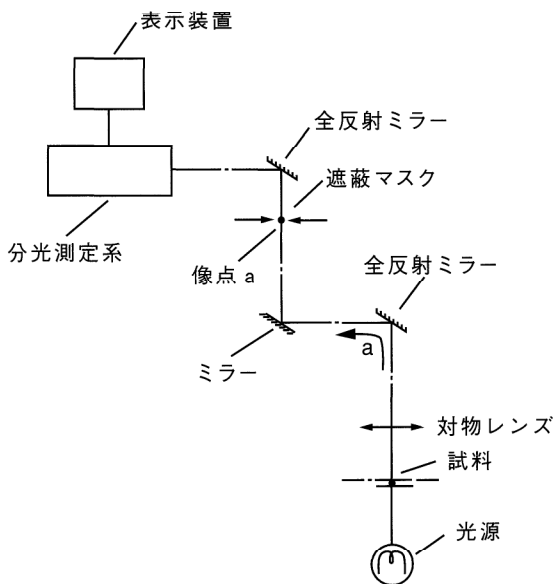
光源からの赤外光を試料に照射し、試料からの反射光あるいは透過光を対物レンズに導入した後、レンズを透過した光を2つの光路に分岐する。一方の光路の結像点には光を測定対象に絞り込む遮光マスクが設けてあり、各光路を通過した光を再度結合させて像を作り(像ab)、接眼レンズに導入する。測定者は接眼レンズを介して像abから測定対象部位を確認する。

### 【効果】

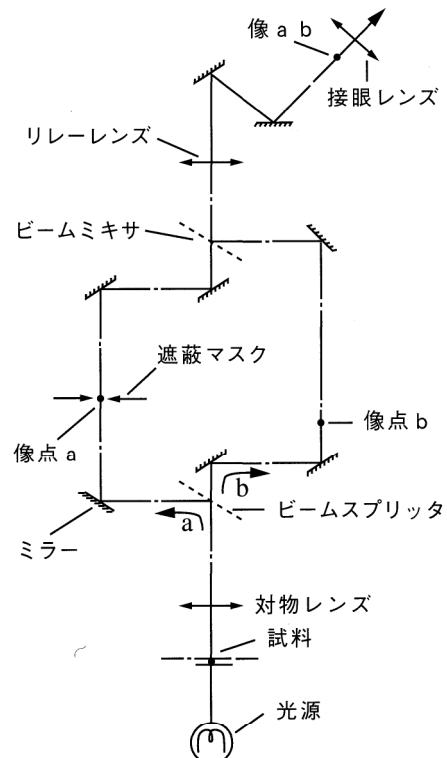
本発明では、遮光マスクを移動せずに測定対象部位の位置の確認ができ、測定時間を大幅に短縮し、高精度の測定が可能となった。また、本発明の光学系は、赤外光以外に、可視光の吸収・反射あるいは蛍光・燐光の測定にも適用できる。



遮蔽マスクによる非測定対象部位の遮蔽方法を説明するための平面図

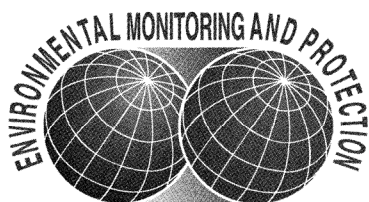


赤外光顕微分光測定用光学配置図



測定対象部位の位置確認用光学配置図

## ホリバ・インターナショナル環境会議を開催



堀場製作所では、世界14ヶ国から環境関連分野の第一線でご活躍中の学者・研究者をお招きして、ホリバ国際環境会議(International Conference on Environmental Monitoring and Protection: ICE M&P)を1997年11月27日に京都の本社で開催しました。本国際会議は、地球温暖化防止京都会議(COP-3)が同年12月に開催されたのを機会に、環境計測関連機器メーカーの立場から、地球環境保全への積極的な貢献を願って当社独自で開催したものです。

佐和清孝 横浜私立大学教授を座長とする Lecture Session では、米国における酸性雨対策プログラム、中国における21世紀に向けた環境政策、温暖化ガスの計測技術の最新の研究成果などが報告されました。続く Technical Lecture Session では、ホリバグループ各社の環境分野担当者から、各国の環境計測技術の動向や最新の計測機器が紹介されました。

Title	Speaker	Position
<Introductory Speech>	Mr. Atsushi Horiba	President, Horiba Ltd., Japan
<Lecture Session>	Prof. Kiyotaka Wasa (Chairman)	Professor of Yokohama City University, Japan
Continuous Emission Monitors Support the Acid Rain Emissions Trading Program	Mr. Sharon Saile	Senior Advisor, Emissions Trading Programs, Office of Atmospheric Program, US-EPA
The Air Pollution Monitoring & Control Industry in the United States: Trends in Government Rules and Markets	Mr. Jeffrey C. Smith	Executive Director, Institute of Clean Air Companies, USA
MEMS based Sensors and Instruments for the Environment	Dr. Nadim Maluf	Consulting Assistant Professor of Electrical Engineering of Stanford University, USA
The Present Status and 21st Century for Environmental Policies and Energy Use in China	Prof. Jiming Hao	Department of Environmental Science and Technology of Tsinghua University, China
The Measurement Technology of Greenhouse Gases and the Related Gases for Protection of Global Warming	Dr. Takashi Ibusuki	Director, Atmospheric Environment Protection Department, National Institute for
<Special Speech>	Dr. Masao Horiba	Chairman, Horiba Ltd., Japan
<Technical Lecture Session>	Dr. Koichiro Matsuda (Chairman)	General Manager Administration Division, Analytical Equipment and Systems, Horiba
Instruments that indicate Dioxins through CO measurements	Mr. Aritoshi Yoneda	Manager, Horiba, Ltd., Japan
The state of Environmental Measuring Systems in Germany	Mr. Klaus Adamus,	Manager Horiba Europe GmbH, Germany
Microregional measurements of VOC in correlation with other pollution compounds in Heidelberg and Mannheim	Prof. Dr. Wolfgang Kohl	Mannheim University of Applied Sciences, Germany
Overview of the Design, Installation, and Operation of Ambient Air Monitoring Networks	Mr. Bart M. Eklund	Senior Staff Project Manager, Radian International, USA
Perspectives on CEMS Regulations over the Past Twenty Years by a CEMS Manufacturer	Mr. James E. Downey	Manager, Horiba Instruments Inc., USA
Engine Emissions Measurements in the Near Future	Mr. Masayuki Adachi	Manager, Horiba, Ltd., Japan
<Closing Speech>	Dr. Kozo Ishida	Senior Managing Director, Horiba, Ltd.



## ▶ 口頭発表

1997年7月～12月

標 題	氏 名	発表機関 (場所)	時 期
EDXの原理および応用(破面解析)	森田 洋二	ばね工業会 (堀場製作所)	1997年7月3日
FTIRによる工業分野でのリアルタイム化学計測	右近寿一郎	京都合成樹脂研究会 (京都リサーチパーク)	1997年7月10日
SEMの応用1 元素分析	村瀬 潤	第5回全国工業高校SEM技術講習会 (日製産業森の里テクノプラザ)	1997年7月30日
「割れない電極」への挑戦」pH最新動向について	武市 伸二	'97分析機器展 (幕張メッセ)	1997年9月4日
超ワイド0.02～2000μmの測定範囲を実現 —新型レーザ式粒度分布測定装置の最新技術—	池田 英幸	'97分析機器展 (幕張メッセ)	1997年9月5日
SEM/EDX最新技術動向	佐藤 義通	'97分析機器展 (幕張メッセ)	1997年9月5日
EDXの原理と応用	村瀬 潤	平成9年度材料科学会主催走査電子顕微鏡講習会 (日製産業森の里テクノプラザ)	1997年9月19日
Engine Emissions Measurement in the Near Future	K. ISHIDA MADACHI	Engineering Foundation (San Diego, U.S.A)	1997年9月28日
堀場製作所における熱流体解析の設計への適用事例	下岡 実 山本 勝己	(株)ソフトウェアクレイドル第7回ユーザ 事例発表 (パシフィコ横浜)	1997年9月30日
光走査型化学顕微鏡 (SCHEM) の性能*	中尾 基 野村 聡 中西 剛 高松 修司 富田 勝彦	応用物理学会    (秋田大学)	1997年10月3日
電解—ICP発光分析法による亜鉛およびアルミニウム中 不純物元素の定量	1)相木 道宏 1)佐藤 真樹 1)小野 昭敏 植村 健	日本分析化学会第46年会   (北海道大学)	1997年10月8日
食品異物分析における顕微 FTIR	横山 政昭 篠崎 陽子 手塚 仁	栃木県中小企業大学講座 中小企業技術者研修食品 工学課程—食品製造における異物防除技術— (栃木県食品工業指導所)	1997年10月16日
31年間眼内に潜し磁気共鳴画像検査によって前房内に 出現した鉄片異物の1例	2)稲毛佐知子 2)内山 昌明 2)嘉村 由美 2)小松 仁 村瀬 潤	第51回臨床眼科学会    (東京国際フォーラム)	1997年10月18日
微生物活性度測定装置の開発*	富田 勝彦 高松 修司 野村 聡 中尾 基	RITE 研究交流会   (RITE本部)	1997年10月20日
LCD Module Defect Inspection System	Y.SAIJYO	SEMI Korea (Soel, Korea)	1997年10月22日
光走査型化学顕微鏡による微生物代謝活動の観察*	中尾 基 野村 聡 高松 修司 富田 勝彦 3)吉信 達夫 3)岩崎 裕	バイオイメージング学会    (東京大学)	1997年10月23日
有害大気汚染物質 BTT 計	大西 敏和	INTER MAC (ビックサイト)	1997年10月24日
New Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer Model LA-920 it's Measurement Condition and Product introduction	M.OISHI SHAYASHI	CIA97  (World Trade Center, Singapore)	1997年11月6日
New Carbon/Sulfur Analyzer Model EMIA-8200 Windows it's Measurement Condition and Product introduction	M.OISHI SHAYASHI	CIA97  (World Trade Center, Singapore)	1997年11月7日
大気圧下における微小部X線分析の軽元素に対する 高感度分析法の検討	吉光 克弘 大石 誠 村瀬 潤 池田 昌彦 細川 好則 大堀 謙一	1997 機器分析東京討論会     (東京理科大学)	1997年11月19日

標 題	氏 名	発表機関 (場所)	時 期
質量分析計の排ガス分析への応用	足立 正之 楨村 和紀 明石耕太郎	'97 機器分析東京討論会  (東京理科大学)	1997年11月19日
パルスチューブ冷却方式エネルギー分散型 EPMA の特性と分析応用例	村瀬 潤 新井 重俊	'97 機器分析東京討論会  (東京理科大学)	1997年11月19日
What is the instrumental and physical limit on quantification in surface and interface analysis...EDX	K.OBORI	Int. Symp. Atomic Level Characterization for New Materials and Devices' 97 (Howai,U.S.A.)	1997年11月25日
SEM/EDX による画像処理とレーザー回折 / 散乱法による粒度分布測定法の比較	山下 妙子 内原 博	第9回セラミックス関係分析技術者研究発表会 (東京工業大学百年記念館)	1997年11月27日
CCD Based pH Imaging Sensor	S. MIMURA 4)K. SAWADA K. TOMITA T. MAKANISHI H. TANABE 4)T. ANDO	IEEE Intern. Electron Devices Meeting  ( Washington,D.C.,U.S.A. )	1997年12月7日
レーザー回折 / 散乱法による粒度分布測定技術の実際と応用	小倉 淑子	JFCC セミナー — ファインセラミックスの実務者新講座シリーズ No. 6 — (日本ファインセラミックスセンター)	1997年12月18日

注 1)新日鉄先端技術研究所 2)日本大学 3)大阪大学産業科学研究所 4)静岡大学 \*本研究は地球環境産業技術研究機構(RITE)の事業として行う。

▶ 文書発表

1997年7月～12月

標 題	氏 名	発表書誌名
HORIBA の事業と経営方針	石田 耕三	生産と技術 49,4,(秋号),39-42,1997
300 mm ウェハのフラットネス測定システム	大槻久仁夫 神崎 豊樹 向原 和秀 永井 良典	クリーンテクノロジー 7 ,12,58-62,1997

## HORIBA World-Wide Network

### Japan

#### Horiba Ltd.

##### Head Office

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan  
Phone:81(75)313-8121 Fax:81(75)321-8312

#### STEC Inc.

##### Head Office

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116, Japan  
Phone:81(75)693-2300 Fax:81(75)693-2331

#### COS Co., Ltd.

##### Head Office

18 Maegawara-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8304, Japan  
Phone:81(75)321-7184 Fax:81(75)321-7291

#### S.G. Instruments Co., Ltd.

Higashikanda Daiji-Bilg., 7-8 1-chome Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan  
Phone:81(3)3866-0984 Fax:81(3)3866-0908

### Asia

#### HORIBA KOREA LTD.

##### Pucheon Facility

12-1 Todang-Dong, Wonmi-ku, Pucheon, Kyonggi-do, Korea  
Phone:(82)32-675-8201 Fax:(82)32-675-8205

#### HORIBA INSTRUMENTS (SINGAPORE) PTE. Ltd

31 Kaki Bukit Road 3, #06-12 Techlink, Singapore 417818  
Phone:(65)-745-8300 Fax:(65)-745-8155

#### HORIBA LTD. Beijing Representative Office

Room No.316, No.33 Chang Fang Street, Xicheng District, Beijing, P.R.O.C 100032  
Phone:(86)10-66077630 Fax:(86)10-66077554

#### STEC KOREA LTD.

151 Yatap-Dong, Bundang-ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea  
Phone:(82)342-701-8164 Fax:(82)342-701-8166

### U.S.A.

#### HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED.

##### Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614, USA  
Phone:(1)714-250-4811 Fax:(1)714-250-0924

##### Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108, USA.  
Phone:(1)734-213-6555 Fax:(1)734-213-6525

##### Silicon Valley Office

1080 E.Duane, Suite A, Sunnyvale, California 94086, USA.  
Phone (1)408-730-4772 Fax:(1)408-730-8975

##### Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona 85282-1847, USA.  
Phone:(1)602-967-2283 Fax:(1)602-967-0281

#### STEC INSTRUMENTS INC.

##### Sunnyvale Office

1080 E.Duane, Suite J, Sunnyvale, California 94086, USA.  
Phone (1)408-730-8795 Fax:(1)408-730-8797

### Europe

#### HORIBA EUROPE GmbH

##### Head Office

Hauptstrasse 108, D-65843 Sulzbach/Ts., Germany  
Phone :(49)6196-6718-0 Fax:(49)6196-641198

##### HORIBA FRANCE

Rure L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-Genis-Pouilly, France  
Phone:(33)4-50-42-27-63 Fax:(33)4-50-42-07-74

##### HORIBA SWEDEN

Herting Carlsväg 55-57, S-15138 Södertälje, Sweden  
Phone:(46)8-550-80701 Fax:(46)8-550-80567

#### HORIBA (Austria) GmbH

##### Head Office

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln, Austria  
Phone:(43)2272-65225 Fax:(43)2272-65230

##### HORIBA Czecho

Obchodni zastoupeni Praha, Petrohradská 13,10100 Praha 10, Czecho  
Phone:(42)2-717-47064 Fax:(42)2-717-47064

#### HORIBA INSTRUMENTS LTD.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, England  
Phone:(44)1604-671166 Fax:(44)1604-671080

#### ABX S.A.

##### Head Office

Parc Euromédecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France  
Phone:(33)4-67-14-15-16 Fax:(33)4-67-14-15-17

#### Instruments S.A.

##### Head Office

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France  
Phone:(33)1-64-54-13-00 Fax:(33)1-69-09-93-19

HORIBA Technical Reports

April 1998 No. 16

#### <Readout 編集委員会>

委員長 石田 耕三  
副編集委員長 青海 隆  
事務局 伊藤 省二  
お問い合わせ先 株式会社 堀場製作所 知的所有権部  
Tel:075-313-8121, Fax:075-321-5648

発行日： 1998年4月1日  
編集・発行人： 石田 耕三  
発行元： 株式会社 堀場製作所  
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地  
Tel:075-313-8121, Fax:075-321-5648



**HORIBA**