KANTO CHEMICAL CO., INC.

THE CHEMICAL TIMES

2005 No.4(通巻198号)　ISSN 0285-2446

近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(1) ―近赤外分光法の特色とハードウエアの概要―	大原　寿樹　村田　明弘	2
半導体・FPD対応新RCA洗浄技術	宮崎　正男	6
化学分析における基礎技術の重要性(4) ―試薬と精度管理―	井上　達也	11
新・私の古生物誌(1) ―太古の海のギャング、ウミサソリの話(その1)―	福田　芳生	16
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(11) ゲオルグ・クリストフ・リヒテンベルク	原田　馨	22
編集後記		24

近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(1)

Application of NIR Spectroscopy for Process Monitoring (1)

―近赤外分光法の特色とハードウエアの概要―

― Features and Hardware Overview ―

横河電機株式会社　環境機器事業部　営業部　営業技術Gr　**大原　寿樹**
村田　明弘
TOSHIKI OOHARA, AKIHIRO MURATA
Yokogawa Electric Corporation, NIR Spectroscopy Sales Engineering Group, Environmental & Analytical Products Sales Dept.

1. はじめに

近赤外分光分析法をプロセスモニタリングに応用することによって、温度、流量、反応時間などの間接的なパラメータではなく、反応進捗度や成分濃度、物性値等の真に必要とされるプロセスパラメータが、リアルタイムに入手できる可能性がひらける。

近赤外分光分析法は水和構造の決定などの基礎研究分野に留まらず、化学プロセス、液晶デイスプレイ・半導体プロセス、メッキ・エッチングプロセス等における各種化学量・濃度・性状値のオンラインモニター、バッチ反応工程の終点検知、あるいは品質管理用の測定手段として注目されており、既に多くのプロセスで実用化されている。

図1 NR800プロセス用近赤外分析

本稿は2回の連載より成り、第1回では、近赤外分光分析法の特色と測定を行うハードウエアについて概論的に述べる。第2回では、近赤外分光分析法のポイントとなる検量線の作成方法および近赤外分光分析法の実プロセスへの応用例を紹介する。本稿がこのクリーンかつ高速で、適用範囲の広い分析法の普及の一助になれば幸いである。

2. 近赤外分光法の特色

2.1 近赤外分光分析法とは

近赤外分光法は、物質による近赤外の吸収あるいは発光に基づく分光法である。いかなる波長域を近赤外とするかは文献により若干の差異が見られるが、800～2500nm(12500～4000 cm^{-1})を近赤外域とする場合が多い。また本稿では近赤外励起のラマン分光法等は含まず、主として近赤外吸収スペクトルの応用について述べる。

図2に測定例として、半導体プロセスの洗浄液の近赤外吸収スペクトルおよび検量線作成結果を示す。赤外分光分析ではサンプルの定性に力点が置かれるが、近赤外分光分析では、むしろ構成成分の定量、性状値の予測が主たる応用範囲となる。

2.2 近赤外域の特色

近赤外域に生じる吸収帯のほとんどは、赤外域(4000～650 cm^{-1})に観測される分子の基準振動の第一倍音、第二倍音、結合音などによるものである。これは近赤外域においてもサンプルの官能基、二重結合等につい

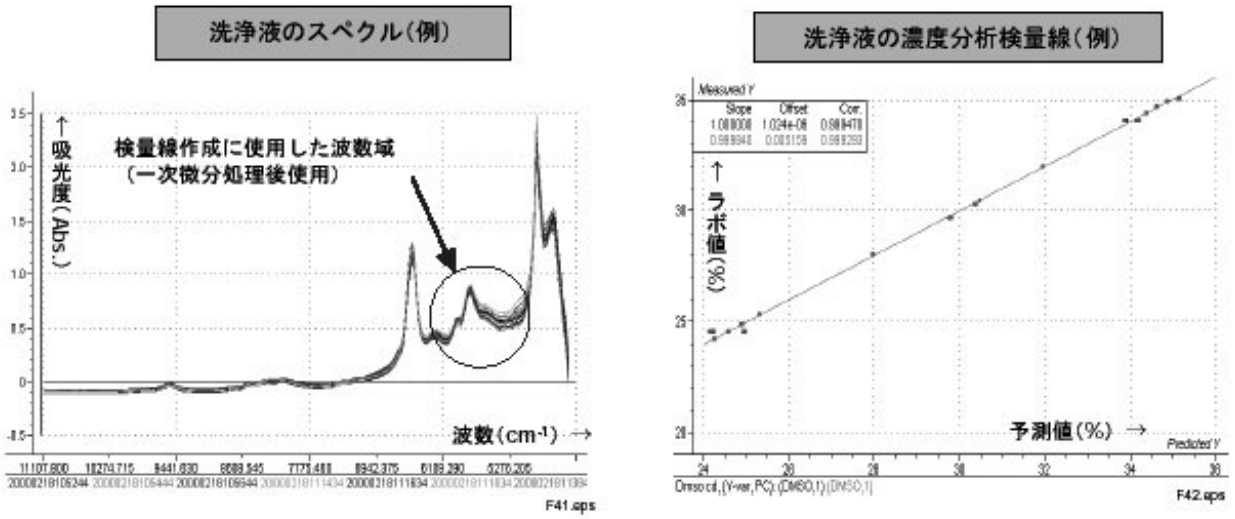


図2 半導体プロセス洗浄液の測定例

て、赤外域とほぼ同様な情報が得られることを意味する。また、近赤外域における有機化合物のモル吸光係数は、赤外域に比べて数百分の一程度と扱いやすい範囲にあるため、透過スペクトル採取時の光路長は1～10mm程度となり、試料の薄膜化あるいは希釈等の前処理は不要となる。すなわち、オンライン測定においても光路長の再現性の高い測定システムが構築可能であり、近赤外分光法のオンライン測定への導入にあたり大きなメリットとなる。

近赤外分光法の特色についてまとめると以下のとおりである[1)]。

①エネルギーの低い電磁波を用いるため、試料を損傷することがほとんどない。非破壊、無侵襲分光法である。

②固体、粉体、フィルム、ペースト、液体、溶液、気体など種々の状態にある試料について適用が可能である。

③近赤外吸収だけでなく、拡散反射、発光、光音響分析法なども利用できる。

④赤外に比べて近赤外では水の吸収強度がかなり弱くなるので、水溶液での研究や分析がはるかに容易になる。

以上の特長を活かして近赤外分光分析を行うと、次のような特色のある分析法となる[1)]。

①非破壊分析、***in situ***(あるがままの状態)、***in line***分析ができる。

②非接触分析、あるいは光ファイバーによる分析も可能である(危険な環境にプローブを置き、遠隔操作を行うことも可能である)。オンライン分析に向いている。

③絶対定量分析法よりも相対定量分析法が用いられる場合が多い。

④多成分の同時分析が可能である。

⑤化学量のみならず物理量(粉体の粒度、密度、結晶化度など)の予測もできる。

⑥化学薬品を必要としない、すなわち、環境にやさしい分析である。

3. 近赤外分析計のハードウエア

まず近赤外スペクトルを採取するハードウエアについて概説する。

赤外分光分析の分野では、回折格子分光法が用いられることは、特殊な例を除いて最近ではほとんどなく、フーリエ変換分光法(FT-IR)が一般的になっている[1)]。これは、①光束の利用効率が高いこと(Jacquinotの優位性)、②全波長を同時に検出しているため、信号の使用効率が高いこと(Fellgettの優位性)、③波数精度が高く、高分解能が得られること(Connesの優位性)などのメリットがあるためである。これらのメリットは、近赤外域にもそのまま成立するので、将来的には、ほとんどの近赤外分光計は、フーリエ変換近赤外分光光度計になるであろうと思われる[1)]。なお、農業用や特定の薬液を測定

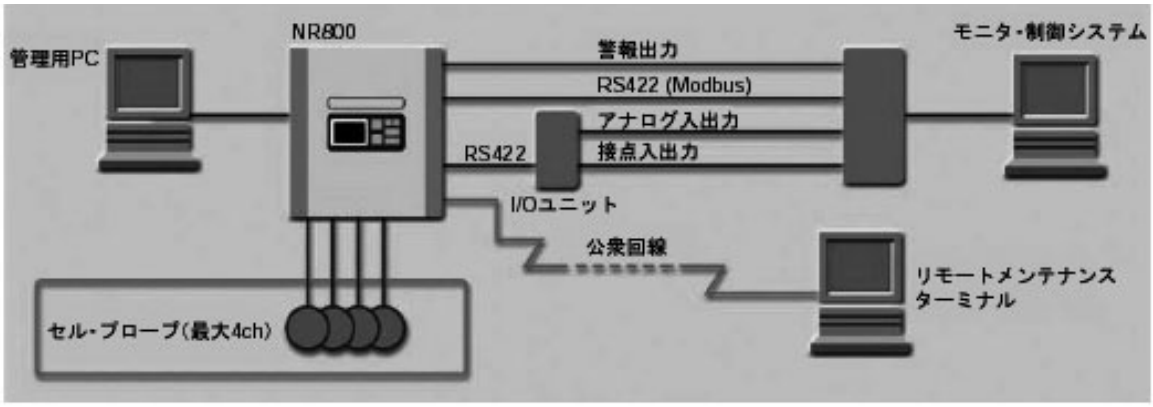


図3 プロセス用近赤外分光分析計ＮＲ800のシステム構成

する専用器を用途とするフィルター型分光計も多数上市されているが、本稿での解説は省略する。

3.1 近赤外分光光度計の構成[2)]

本項では、国産唯一のプロセス用近赤外分光分析計NR800のハードウエアについて、ポイントになる部分を紹介する。図3にNR800のシステム構成の概要を示す。

(1) プロセス計器の要件

プロセス計器は、プラントと同様に24時間365日の可用性が求められ、ラボ計器に比べて高度の堅牢性、耐久性が求められる。高度な基本性能を保持すると共に、フィールドに置かれる計器としての基本的な要求を満たすことが重要である。また、保守が容易であることも要求される。

(2) 特長

①デュアルファイバー方式の採用:計器本体と測定セル／プローブを結ぶ光ファイバーに対する温度等の環境影響をキャンセルするため、開発当初より光ファイバーケーブルを2本平行に敷設し、サンプル光とリファレンス光の測定結果により環境変動の影響を取り除く方式を採用している。

②マルチチャンネル:分光器からの光を直接分岐することにより、4台までの測定セル／プローブが接続可能となった。機械的な切り替え機構なしで4チャンネルまでの同時測定が可能である。

③多性状値の同時測定:検量線を最多64本までダウンロードでき、1流路につき12までの性状値演算を同時に行うことができる。

④高い基本性能:測定波長範囲0.9～2.5μm、およ

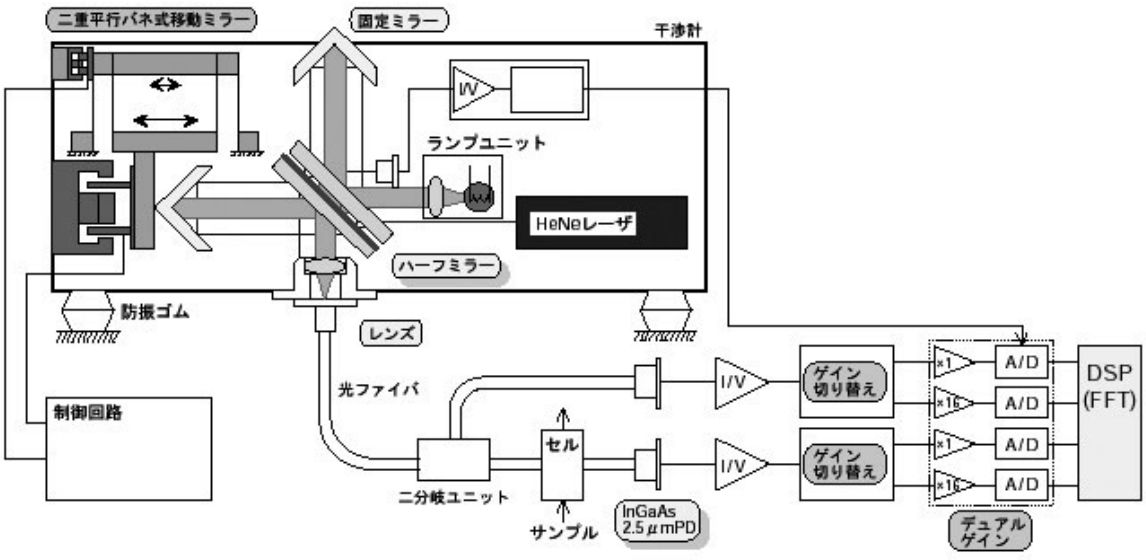


図4 NR800分光計内部の構成

び4 cm^{-1}の高分解能測定を実現した。

⑤防爆構造:本体については、国内はもとより海外の防爆規格に対しても対応可能である。

(3) 分光計の構成

分光計の内部構成を図4に示す。本分光計はフーリエ変換分光方式を採用しており、干渉計より出射される干渉光を測定光としてサンプルに照射する。すなわち、干渉計からの出射光は光ファイバーに導かれ二分岐ユニットにより2本に分割される。一方は測定光として測定セル中のサンプルを透過した後、本体に戻り、本機専用に設計された光検出器(PD)に導かれる。残る一方は参照光として、測定セルを経由せずに光検出器に導かれる。この双方の信号をフーリエ変換することでサンプルの吸収スペクトルを得る。

(4) 移動ミラー部

図5に移動ミラー部の構成を示す。干渉計では移動ミラー等により光路長を変化させることが必須であるが、可動部となることから、連続運転における安定性、構成部品の摩耗等に対して十分な配慮が必要である。本機では、移動ミラーの支持に2組の平行板バネを組み合わせて用い、VCM(ボイスコイルモータ:スピーカーと同様の駆動方法)により移動させることで、摺動部を持たず、耐久性に優れた移動ミラーを実現した。フィールドに設置されることを念頭に耐震性についても配慮した。

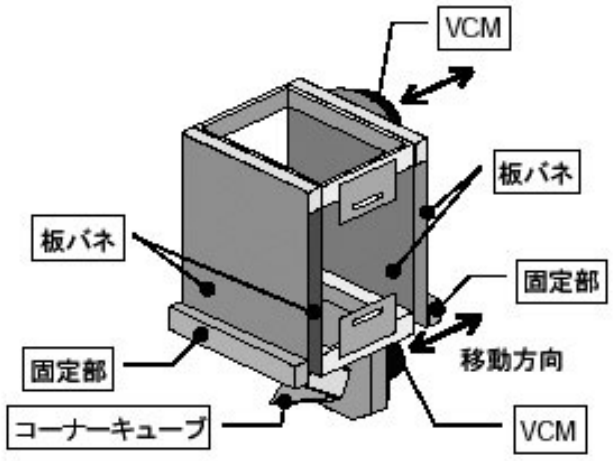


図5 移動ミラー部

(5) InGaAsフォトダイオード

新たに開発した光検出器であるInGaAsフォトダイオードは、広い感度波長範囲を持ち、非常に暗電流の少ないフォトダイオードである。従来のフォトダイオードではカバーできなかった2.0~2.5μmの領域にも感度を持つ。図6に感度特性を示す。

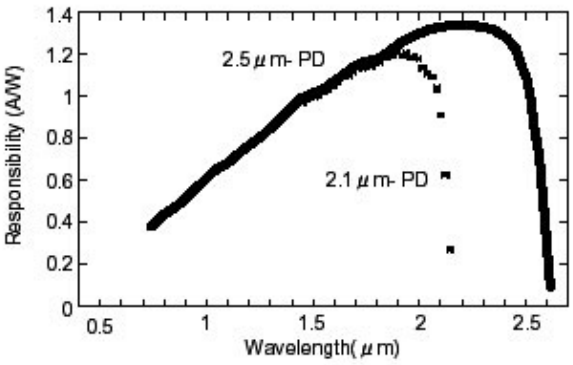


図6 近赤外域用フォトダイオードの感度特性

4. まとめ

第1回目として、近赤外分光分析法の特色とスペクトルを採取するハードウエアの概要について述べた。次回は、近赤外分光分析法を理解するためのキーとなる検量線の作成と、紙幅の許す限り実プロセスへの応用例について述べたい。

参考文献

1) 尾崎幸洋, 河田聡 編:近赤外分光法, 15-16, 79-80, 1996, 学会出版センター

2) 南光智昭, 関行裕, 本村尚道:近赤外分光分析計 InfraSpec NR800, 横河技報 Vol.45 No.3 (2001) p.179

3) 尾崎幸洋:分光学への招待－光が拓く新しい計測技術, 1997, 産業図書
＊近赤外を含む分光学一般に関する入門書

4) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄:化学者のための多変量解析－ケモメトリックス入門, 2002, 講談社
＊化学のための多変量解析についての好著

半導体・FPD対応新RCA洗浄技術

New RCA Cleaning Technology for Semiconductor & FPD —Frontier Cleaner Series—

関東化学株式会社　電子材料事業本部　技術部　EL薬品グループ　開発課　**宮崎　正男**
MASAO MIYAZAKI

Kanto Chemical Co.,Inc., EL Chemicals Group, Technical Department, Electronic Materials Division

1．RCA洗浄技術

1.1 RCA洗浄技術の概要

RCA洗浄技術は、1970年代にRCA社のW.Kernらによってシリコンウェハなどの洗浄に開発された技術である[1)]。その高い信頼性から30年以上にわたって半導体やフラットパネルディスプレイ（FPD）分野の洗浄に利用されてきた。

その基本はパーティクル除去を目的としたアンモニア水-過酸化水素水からなるSC-1洗浄（Standard Clean 1）、金属不純物除去を目的とした塩酸-過酸化水素水からなるSC-2洗浄（Standard Clean 2）を組み合わせた洗浄技術である。

SC-1洗浄のメカニズムは次の通り説明されている。まず、シリコンウェハ表面を過酸化水素により酸化し、そのシリコン酸化物をアルカリであるアンモニアによりエッチングし、リフトオフにより各種パーティクルを除去する。さらに図1[2)]に示す様にpH10.5付近のSC-1洗浄液中ではシリコン基板や各種パーティクルの表面電位（ζ電位）がともに負となることから、静電反発力により各種パーティクルを除去するとともに、再付着の防止をおこなう。一方、SC-2洗浄では多くの金属がSC-2洗浄液のようなpHが0～2程度の酸性溶液中で溶解し、そのイオンとして安定に存在するため、同様にウェハ上の金属不純物も溶解除去される。

1.2 RCA洗浄技術の課題

RCA洗浄技術は非常に信頼性の高い洗浄プロセスであることには変わりはないが、幾つかの問題点が指摘されている。その主なものをまとめると以下の様になる。

① SC-1洗浄液中にFe等の金属不純物が存在した場合、シリコンウェハ表面に非常に吸着しやすい。
② SC-1洗浄液がシリコン表面を酸化、エッチングすることを基本メカニズムとしているため、洗浄後のシリコンウェハ表面のマイクロラフネスが増大する（この問題は電荷蓄積容量の関係から薄膜化が進むゲートシリコン酸化膜に対して非常に深刻）。
③ SC-1、SC-2洗浄とも加熱プロセスである（70℃前後）。
④ SC-2洗浄液には塩酸を使用するため、金属製の部材の腐食が進み、パーティクルの発生源となる。
⑤ 工程が長い（特に300mmウェハにおいては枚葉式洗浄装置の導入が進み、スループットの問題から工程数の短縮が課題）。
⑥ 廃水や廃液が多い。

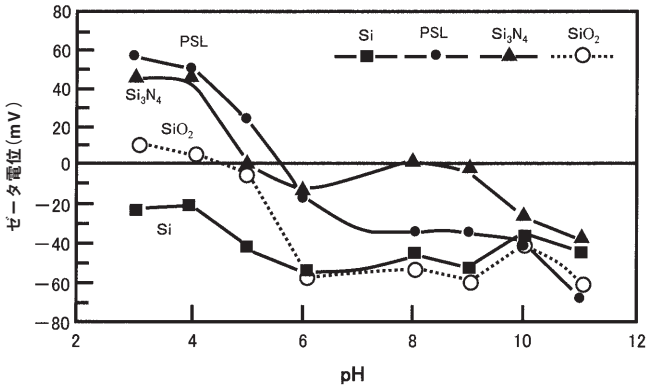


図1　PSL粒子表面、SiO_2表面、Si_3N_4表面及びbare Si表面のゼータ電位のpH値依存性

2．洗浄技術の最新動向

これまでにもRCA洗浄技術の改善のため、以下に示す新たな洗浄液や洗浄装置の開発がおこなわれてきた。

2.1 洗浄液の動向

オゾン水[3]や電解イオン水[4)5)]等の機能水を用いた洗浄技術が開発され、一部の洗浄プロセスに採用されている。また、超臨界流体を用いた洗浄プロセスの検討が進められ、MEMS（Micro Mechanical Systems）等の洗浄プロセスに導入されている。これらは水や二酸化炭素を主成分とするため、洗浄後の廃液処理が容易で環境にも優しいことを特徴としている。しかし、機能水や超臨界流体を製造するために新たな設備を導入する必要がある。

2.2 洗浄装置の動向

300mmウェハの導入により数十枚のウェハを1つの槽でまとめて浸漬洗浄するいわゆるバッチ式洗浄装置からウェハ一枚一枚を回転させながら丁寧に洗浄する枚葉式洗浄装置の導入が加速している。こうした枚葉式洗浄装置ではスループットの向上が必至なため、従来からのRCA洗浄では対応が難しくなりつつある。また、洗浄装置の改良による洗浄力向上の検討も進められている。さらに、超音波による キャビテーションを利用したウルトラソニック洗浄装置やメガソニック洗浄装置、被洗浄物表面に高速の液滴を噴射して異物を除去する2流体ジェット洗浄装置等が開発されている。

2.3 デバイス構造と洗浄技術

より高付加価値な製品を目的とした先端の45nm、32nmのナノデバイスや半導体デバイス上にマイクロマシンを搭載したMEMS製品では、アスペクト比の高い微細な構造体を洗浄する技術が重要になる。ウルトラソニックやメガソニック洗浄、2流体ジェット洗浄は洗浄力が非常に高いが、こうした構造体に倒壊などの壊滅的な打撃を与えることが指摘されている。また、電荷蓄積容量の関係からゲートシリコン酸化膜は極薄化（数nm程度）の一途をたどっており、SC-1洗浄におけるマイクロラフネスの増大が無視できないレベルとなっている。

2.4 環境問題と洗浄技術

最近の洗浄技術では、ケミカルの使用を極力抑えた希薄な洗浄液や使用後に簡単に無害化できる洗浄液の開発が進められている。

3．新RCA洗浄技術

以上の様な状況の中で、新たな設備を導入することなく、従来のRCA洗浄技術の問題点を改善し、微細な構造体に対してもダメージを与えず、バッチ式洗浄装置や枚葉式洗浄装置にも対応可能な、新RCA洗浄技術として開発したFrontier Cleaner Seriesについて紹介する。

新RCA洗浄技術では従来、SC-1、SC-2洗浄の2段の工程でおこなっていたパーティクルと金属不純物の除去を1段の工程でおこなうことを特徴としている。そのアプローチの方法として、2種類の洗浄液を開発した。1つは、SC-1洗浄をベースに、金属不純物の除去機能を付与し、塩酸を使用しないFrontier Cleaner-B（Base Type:アルカリタイプ）と、もう1つは、従来のSC-1洗浄の様なエッチングメカニズムを利用せずにパーティクル除去機能を付与させたFrontier Cleaner-A（Acid Type:酸タイプ）である。

3.1 Frontier Cleaner-B

SC-1洗浄液をベースとしてパーティクルと金属不純物

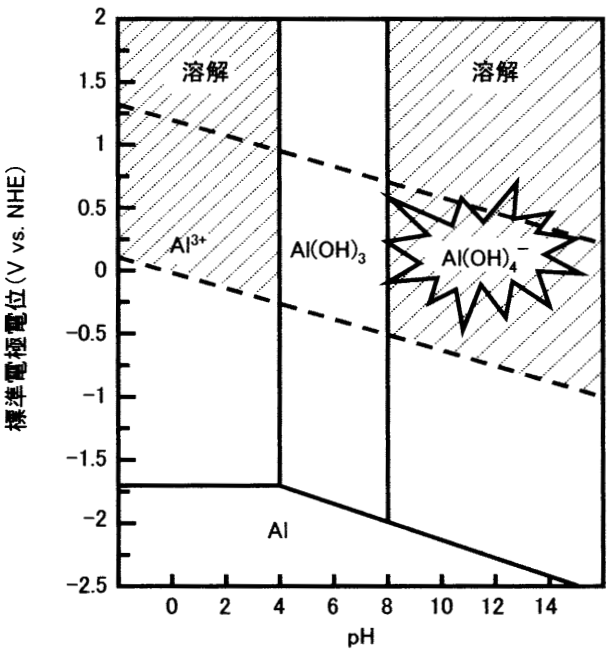


図2 金属-H_2O系（25℃）のpH-電位図（プールベ線図）

図3 洗浄能力評価プロセス（Frontier Cleaner-B）

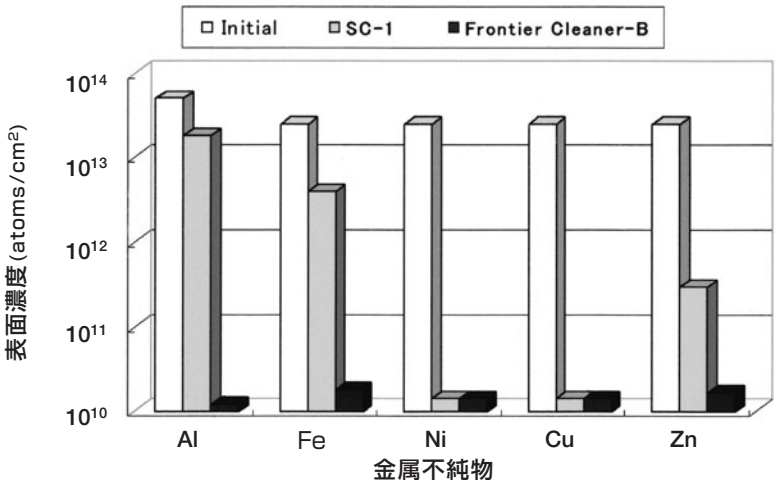


図4 金属不純物除去能力（Frontier Cleaner-B）

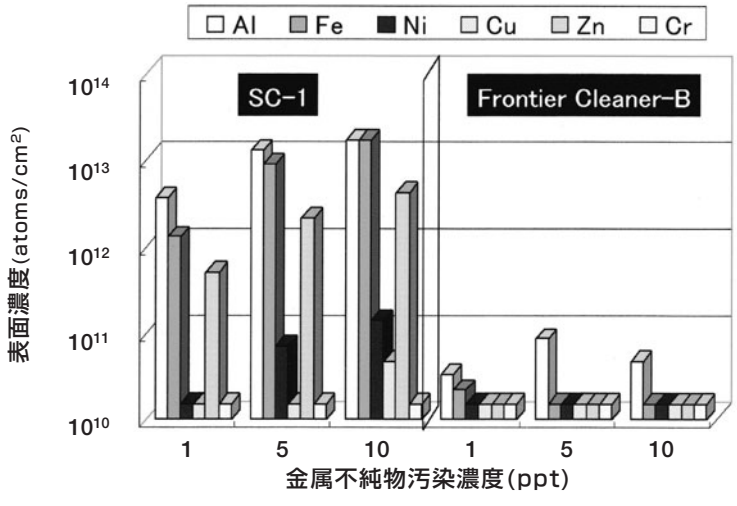


図5 液中からの金属不純物付着（Frontier Cleaner-B）

の双方を除去するためには、pH10.5付近で各種金属とキレート結合を形成しやすいキレート剤の添加が不可欠となる。一般的に図2のプールベ線図に示す様に金属はアルカリ領域で水酸化物を形成し易く、SC-1洗浄液中で安定に存在し、Si-OHと脱水縮合反応を生じ、シリコンウェハ上などに析出する。そこでキレート剤を添加し、各種金属とキレート結合を生成させることにより金属水酸化物の形成を妨げ、析出を防止する。しかし、この場合、主に2つのポイントがある。1つは、こうした各種金属とキレート結合を生成し易いキレート剤の代表として知られるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）はSC-1洗浄液調製初期の段階では確かに各種金属とキレート結合を生成するが、30分も経過しないうちに金属とのキレート結合が不安定になるということ、もう1つはEDTA型の配位子はpH10.5 付近ではAl等の両性金属とキレートを ほとんど形成しないという点である。

こうした点を考慮して開発したFrontier

図6 洗浄能力評価プロセス（Frontier Cleaner-A）

Cleaner-Bの特性について述べる。Frontier Cleaner-Bは一般的なSC-1洗浄液であるアンモニア水/過酸化水素水/水をベースとしている。図3にその洗浄プロセスを示す。SC-1洗浄液（1/2/12容積比）と調製直後のFrontier Cleaner-Bとの金属不純物除去性を比較したものを図4に示す。Frontier Cleaner-BはSC-1洗浄液に比べシリコンウェハ表面からのAl、Fe、Znの金属不純物の除去性が優れていることがわかる。また、調製直後から6時間経過しても金属不純物の除去性能はほとんど変化しない。図5は洗浄液中に各種金属不純物を1～10ppbの範囲で強制的に添加した場合のシリコンウェハ表面への再付着について検討した結果である。Al、Fe、Cu、Ni、Znの各金属不純物に対してFrontier Cleaner-Bではほとんど再付着が観察されない。また、Frontier Cleaner-BはSC-1洗浄液がベースになっているため、強制汚染したポリスチレンラテックスやアルミナ粒子をSC-1洗浄液と同様に除去することができる。

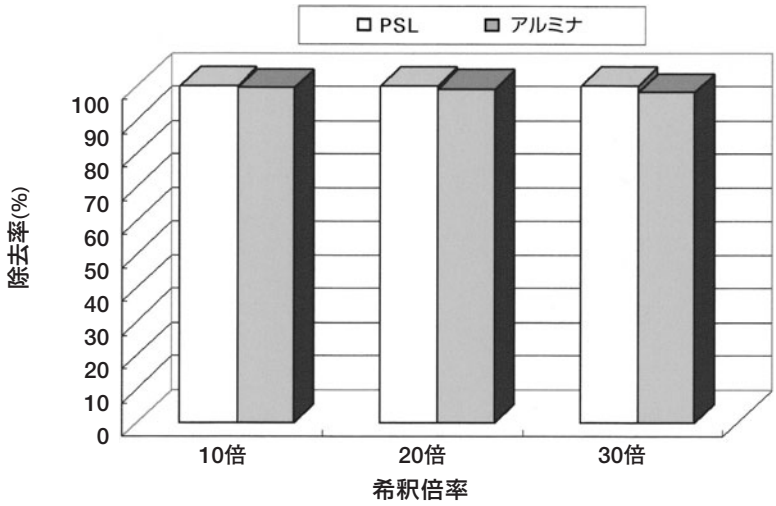


図7 希釈倍率と微粒子除去能力（Frontier Cleaner-A）

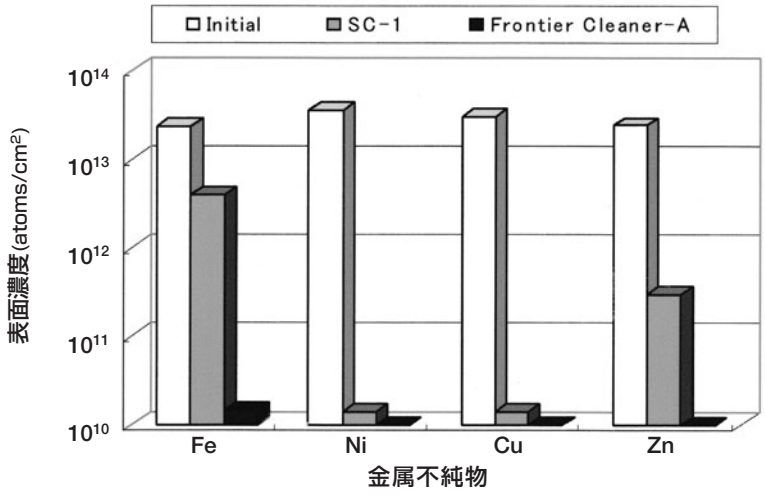


図8 Frontier Cleaner-A洗浄後の金属不純物 洗浄結果

3.2 Frontier Cleaner-A

SC-1洗浄液をベースとする限り、アンモニアによるシリコンウェハ表面のマイクロラフネスの増大は避けられない。極薄化が進むゲートシリコン酸化膜を含めた洗浄に対応するためには、マイクロラフネスを増大させない洗浄技術の開発が不可欠である。Frontier Cleaner-Aは、パーティクルの除去にエッチングメカニズムを利用しないため、マイクロラフネスの増大が全くない。酸タイプのFrontier Cleaner-Aでは、金属不純物の除去性は比較的向上させ易いが、ゼータ電位の関係より酸性領域で各種パーティクルとシリコンウェハ表面とは異符号になって引き合うため、パーティクルの除去性向上が高いハードルとなる。そこで各種界面活性剤の検討をおこない、ポリスチレンラテックスやアルミナ粒子に対し高い除去能力を持つ界面活性剤を添加している。

開発したFrontier Cleaner-Aの洗浄プロセスを図6に示す。Frontier Cleaner-Bとほぼ同様なプロセスであるが、Frontier Cleaner-Aは室温処理で、しかも10～30倍に希釈して使用できる点を特徴としている。Frontier Cleaner-Aは、図7に示す様にエッチングメカニズムを利用していないにも拘わらず優れたポリスチレンラテックスやアルミナ粒子の除去性を示すことがわかる。また、図8に示す様にCu、Fe、Alの各種金属も10^{10}atoms/cm^{2}レベルまで洗浄可能である。さらにFrontier Cleaner-A洗浄処理前後のシリコンウェハ表面のマイクロラフネスを原子間力顕微鏡で測定した結果、マイクロラフネスの増加は全く観察されず、当初の目標を達成できた。

4．まとめ

洗浄液側からの取り組みとしての新RCA洗浄技術について紹介した。RCA洗浄技術は30余年にわたり半導体ウェハやFPDの洗浄に用いられてきた信頼性の高い技術である。しかし、300mmウェハの導入による枚葉式洗浄装置の採用やゲートシリコン酸化膜の薄膜化にともない、RCA洗浄技術を見直す絶好のタイミングであることも事実である。現在、洗浄装置メーカーの協力も仰ぎながら半導体メーカー、FPDメーカーのみならずウェハーメーカーにおいてFrontier Cleanerの洗浄評価が積極的に進められている。

参考文献

1）W.Kern and D.A.Puotinen: *RCA Review,*31,187（1970）

2）毛塚他:第20回UCTシンポジウム予稿集，p.353（1993）

3）J.K. Tong, D.C. Grant and C.A. Peterson: Proc. of 2nd Int. Symp. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Eds. by J. Ruzyllo and R.E.Novak,90-9, The Electrochemical Society, Pennington, NJ,p.18（1990）

4）H.Aoki, M.Nakamori,N.Aoto and E.Ikawa:*Proc. of Symp.* VLSI Tech., p.107（1993）

5）Y. Shiramizu,K. Watanabe,M. Tanaka,H. Aoki and H. Kitajima: J. *Electrochem. Soc.,* 143, 1632（1996）

化学分析における基礎技術の重要性(4)

Importance of Basic Technique on Chemical Analysis (4)

—試薬と精度管理—

関東化学株式会社　草加工場　検査部　**井上　達也**
TATSUYA INOUE
Kanto Chemical Co.,Inc., Inspection Department, Soka Factory

1. はじめに

当社で製造している試薬は、広範な分野で使用されており、毎年、数多くのお客様が当社工場を見学あるいは監査のために訪れる。そうしたお客様との接触を通じ、筆者自身、試薬のユーザーがどんなことで困っているか、何を知りたがっているかを肌身で感じることが多い。今回は、試薬や自らが調製した試液の管理、そして過去の号に掲載した滴定に関連する補足説明を中心に述べることとする。

2. 試薬、試液の使用期限

ユーザーから、「開封後の試薬や調製後の試液の使用期限は何日ですか?」との質問をしばしば受けるが、試薬メーカーにとっては答えづらい要素を多く含んでいる。同じ試薬や試液であっても、使われる環境、保管方法、使用方法、試薬に対する知識の差など不確定要素があまりに多い。一方で、そうした質問をされる方と話をする際に「あなたの試験室では、その試薬や試液は、どの程度の変化まで許容されるのですか?」と質問すると、ほとんど答えが返ってこない。世界的な傾向として、品質管理における精度管理や妥当性確認の必要性が高まっているが、「例えば、その一要素である堅牢性(Ruggedness)は、メーカーでは妥当性を検証するデータに基づき、商品を設計する毎に保証されているが、ユーザーがこれらのデータを入手し、自らの目的のために利用できるケースは少ないと思われる。」結局、使用する各ユーザーが改めて基準を定めなければならないが、使用する試薬、試液が多い場合、一品目ごとに経時変化を

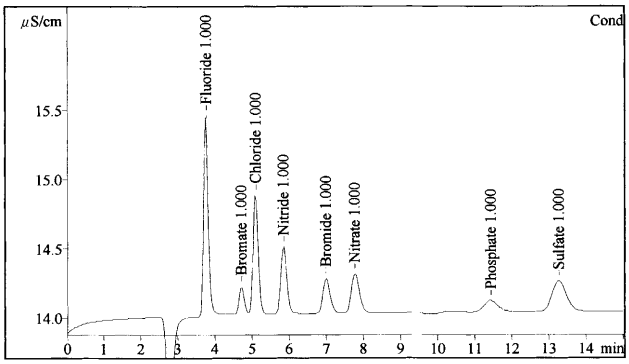
表1　イオンクロマトグラフ用混合標準液の変化(面積:μS/cm)

経過日数	F	BrO_3	Cl	NO_2	Br	NO_3	PO_4	SO_4
0	12.834	2.001	8.455	5.753	3.634	4.553	2.238	6.224
50	12.955	2.007	8.486	5.811	3.544	4.748	2.329	6.389
64	12.858	1.994	8.335	5.645	3.548	4.539	2.238	6.209
93	12.914	2.006	8.319	5.627	3.751	4.587	2.223	6.124
111	13.130	1.840	8.476	5.839	3.511	4.534	2.354	6.262
126	12.813	1.999	8.455	5.558	3.603	4.649	2.337	6.149
159	12.958	2.011	8.620	5.673	3.604	4.564	2.206	6.399
201	12.899	1.859	8.518	5.507	3.598	4.436	2.329	6.113
平均	12.920	1.965	8.458	5.677	3.599	4.576	2.282	6.234
RSD%	0.77	3.64	1.14	2.07	2.04	2.00	2.66	1.79

追うことは現実的に困難である。そこで、通常業務で得られる試験データの中から、あるレベルで使用期限の妥当性を見つけ出すアイデアを紹介する。

表1は、安定性のデータを収集する目的ではないが、陰イオン各成分を1 μg/mLに調製した検量線用混合標準液をイオンクロマトグラフで経時的に測定したデータであり、各成分のピーク面積をまとめたものである。

このデータのRSD（相対標準偏差）と最初に行った併行精度（可能な限り日間再現精度）試験で得られるRSDは、ほとんど同じレベルであった。毎回の測定で溶離液や装置状態が異なることを考慮すれば、2つのRSDが同程度であることは、この混合標準液は201日目まで使用可能な状態であったと判断してよいのではなかろうか。図1にクロマトグラムの一例と測定条件を示す。



装　置：Metrohm 761CompactIC
カラム：Shodex SI-90 4E
（4.0×250 mm／9.0μm）
溶離液：1.7mmol/L $NaHCO_3$／
1.8mmol/L Na_2CO_3
温　度：30 ℃
流　速：1.0 mL／min
注入量：20μL

図1　イオンクロマトグラフ用混合標準液（1μg／mL）のクロマトグラム

ここで重要な点は、保管及び使用方法を定めることである。今回の場合、特別な保管は行なわず、室温で保管した。毎回の使用に当っては、液を泡立てないように数回瓶を転倒して均一化し、ガラス製ビーカー等に注いで、その液を使用した。全ての試液が該当するわけではないが、この試液の場合、ボトル内部にピペット等を入れないことが変化を防ぐ最良策と考えている。先の号で紹介したように試験室内には塩化物イオン、硝酸イオンの汚染源が存在しやすく、ピペット等を介して試液が汚染する可能性があるため、このような取扱いをした。また、液体の試薬及び試液は夏場にボトルの上部に水滴を形成し不均一化することが多いが、一般的に液を泡立てないように混合することが肝要である。

水酸化ナトリウム溶液を例にとると、48%付近ではもともと二酸化炭素を吸収しにくいため、振り混ぜても影響は少ないが、二酸化炭素を吸収しやすい0.1 mol/L以下では激しく振り混ぜるとすみやかに二酸化炭素を吸収してしまう。また、アンモニア性に調製されている試薬、試液も激しく振り混ぜることでアンモニアガスが抜けて濃度変化を起こすことが多い。

初めて使用する試薬、試液で試験を継続して行う場合、筆者は次の管理を実施することが多い。吸光光度法を例にとると、最初に検量線の併行精度（y切片と傾きの変動）を調べ、その試薬、試液を使用するたびにy切片と傾きを最初の併行精度のデータと比較し、y切片が2倍の範囲、傾きが同等の範囲であれば使用可と判断し、使用期限を延長していくといった方法をとっている。もちろん、判断基準は試験方法が要求する精度に合わせ、変えることもある。またこの場合、個々の試薬、試液に使用期限を設定するのではなく、同じ試験に使用する試薬セットとして使用期限を定めてしまうこともある。いずれにせよ保管及び使用方法をまず定めることが重要であり、これを定めずに使用期限を設定しても意味をなさないことになる。

このように過去のデータを解析することで、有効に利用できる結論を導き出す工夫をすることができる。

3．液温測定

本紙194号[1)]では、水を使用した体積計の校正について紹介したが、水温を測定する際に注意しなければならないことがある。本来、試験室は1年を通じ空調を施し、一定環境に保つことが望ましい。しかし、昨今ISO 14001で要求される環境問題、特に地球温暖化の防止を考慮しなければならない社会情勢が到来している。したがって、多くの試験室では使用していない時間、特に夜間は空調を停止せざるを得ない状況にある。こうした状況下では、液温測定に偏りが生じやすい。

図2は、夏の朝、空調を運転する直前に1 L三角フラスコに水を1 L採取し、その一部を50 mLビュレット及び25 mLメスシリンダーに移し、それぞれの水温の変化を追ったものである。

室温は24～25 ℃の間に設定しており、25 mLメスシリ

ンダーと50 mLビュレット中の水温は設定温度に向かって近似した挙動を示したが、1 L三角フラスコ中の水温は室温になかなか近づかないことがわかる。

したがって、こうした状況下でJIS K 0050化学分析通則に基づきガラス体積計を校正する場合、1 L三角フラスコ側で水温を測定すると、実際の水温に対し偏りが生じてしまう。

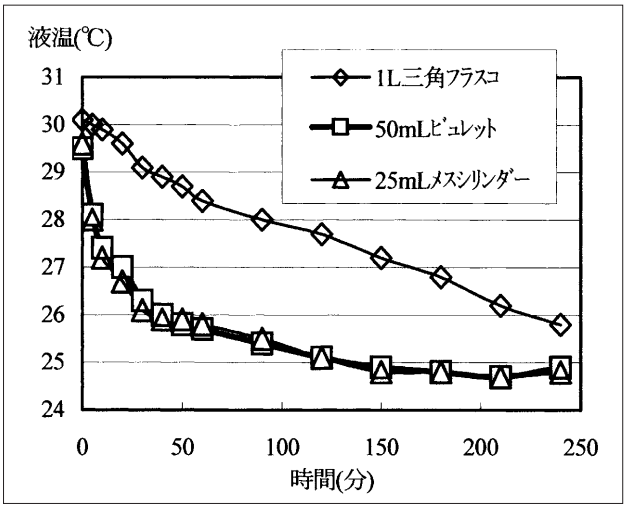


図2 ガラス器具中の水温の変化

こうした確認が精度管理の基礎を支えることになる。現在、当試験室ではビュレットを用いて滴定する際、ビュレットに滴定溶液を入れ、次に温度計を差し込んだ25 mLメスシリンダーに同じ滴定溶液を入れて、室温との差が2 ℃以内であることを確認してから滴定を開始している。滴定終了後にビュレットの液面の安定を待って滴定量を読み取り、25 mLメスシリンダーに差し込んだ温度計で液温を測定し、滴定量の温度補正を行なっている。その場合、25 mLメスシリンダーに温度計を差し込むと、非常に不安定で転倒しやすくなるため、リング状の重り(三角フラスコ等を水浴中に浸漬する際、浮き上がらないように付けるリング状の重りなどが利用できる)をはめて安定化させている(写真1, 2)。

また、各種の滴定溶液に対応できるように、温度計はふっ素樹脂被覆のものを使用している。これは、1 mol／L水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ溶液に温度計を差し込むと、ガラスが腐食され目盛りの塗料がはがれてしまうことを防ぐ対策である。ガラス製ビュレットも同様にアルカリ溶液で腐食される。したがって、特に自動滴定装置を使用する場合、使用後すみやかにシリンダー等の液を抜き、水洗しなければ腐食により体積変化や漏れを生じることが多い。25 mLメスシリンダーを使用する理由は、形状がビュレットに近似し、図2に示すように水温変化がビュレットに近似しているためである。さらに25 mLメスシリンダーであれば、温度計が25 ℃を示しても全浸没温度計の水銀柱の先端が液面下に位置する深さがある。JIS K 8001試薬試験方法通則に記載されている温度補正表は1 ℃刻みであり、本来これほど正確な水温測定を必要としていない。しかし、新入社員に温度を測定させると、温度計を適切に使えることがほとんどない。筆者自身、温度計さえも適切に使いこなせないこの状況に危機感を抱き、上記の方法を標準化した経緯がある。やはり、装置も器具も正しい使用方法を身に付けていないと、いざ

写真1 メスシリンダー転倒防止用リング状重りのセット前

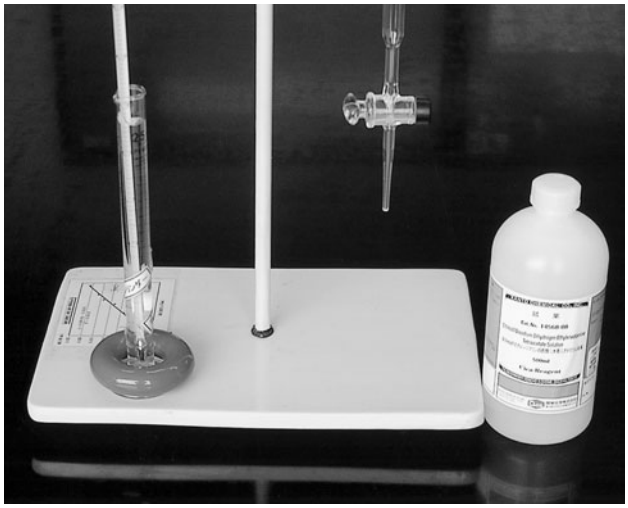


写真2 重りセット後

高精度を必要とする試験に携わる場合、手も足も出なくなってしまう。参考として、JIS K 8001試薬試験方法通則に記載されている温度補正表を表2に示す。

表2 0.1 mol/L以下の滴定溶液1000 mLに対する各温度における補正値

温度℃	補正値mL	温度℃	補正値mL	温度℃	補正値mL
5	+1.61	17	+0.54	29	-2.15
6	+1.60	18	+0.37	30	-2.44
7	+1.57	19	+0.19	31	-2.73
8	+1.53	20	0.00	32	-3.03
9	+1.47	21	-0.20	33	-3.34
10	+1.40	22	-0.41	34	-3.65
11	+1.31	23	-0.63	35	-3.97
12	+1.22	24	-0.86	36	-4.30
13	+1.11	25	-1.10	37	-4.64
14	+0.98	26	-1.35	38	-4.98
15	+0.85	27	-1.61	39	-5.33
16	+0.70	28	-1.88	-	-

備考 表2の使い方：滴定溶液の温度が20 ℃でない場合の液量の補正は、その温度に対応する表中の補正値(mL)に分率[使用した液量 (mL)／1 000 mL]を乗じて得た値を加算して行なう。

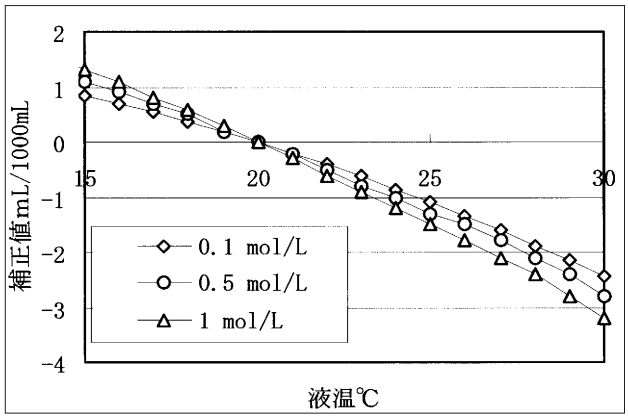


図3 水酸化ナトリウム溶液の濃度別温度補正値

0.1 mol/Lを超える濃度の水酸化ナトリウム溶液に対する温度の補正値の例を図3に示す。このグラフで使用したデータは、高木誠司著「定量分析の実験と計算 2容量分析法改訂版」(共立出版)に記載されている。

市販の滴定溶液のファクターを用いる場合、その表示値は標準状態20 ℃での値である。したがって、精密な分析をするなら、滴定量を20 ℃の状態に補正する必要がある。一方、慣習的に温度によってファクターを補正して使用することもある。代表例は、非水滴定用0.1 mol/L過塩素酸(酢酸溶媒)溶液で、ファクターを下記のように補正して用いることが一般的である。

$$f=\frac{f_0}{1+a(t-t_0)}$$

f：温度tのときのファクター　f_0：温度t_0のときのファクター
t_0：標定時の液温　t：使用時の液温
a：体膨張率(酢酸 1.070×10^{-3})

当社を訪れるお客様から、「なぜ、自動滴定装置を多用しないのか」と質問されることが多い。その際の筆者自身の答えは、「分析装置はコンピュータの発達と共に自動化、高度化しているが、なぜか自動滴定装置には、いまだに液温を測定する機能が付いていない。さらにはそのプログラムに温度補正を行なう機能が付いていない。」である。

余談になるが、0.1 mol/L過塩素酸(酢酸溶媒)は冬季になると毎年のように販売先でトラブルが発生している。その原因は、夜間の凍結にある。この溶液は、酢酸をベースにしているため冬季に凍結しやすい。使用時に一部であっても凍結していれば異常に気付くが、夜間に凍結し使用時までに自然に解けた場合、気が付かないことがある。この場合、過塩素酸と酢酸の融点に差があるため解ける際に溶液の不均一化を生じてしまう。この状態で滴定に使用すると、当然大きな誤差を含んだデータを得てしまう。筆者は、液体の試薬、試液を使用する前には必ず泡立てないように数回瓶を転倒して均一化している。上記のケースで冬季だけこれを実施しようとしても、人によって冬季の解釈が異なる上、数年後には忘れてしまうだろう。したがって、常に実施する操作として身に付けることが肝要である。

温度に関して付け加えるならば、多くの試験施設において財団法人日本品質保証機構で試験を受けた校正用光学フィルタを使用して、分光光度計を校正していることだろう。しかし、筆者が見る限り校正時の温度が記録されていないことが多い。証明書を良く読むと、そこに記載されている透過率、吸光度はいずれも25 ℃で得られた値であり、24 ℃や26 ℃でその値がそのまま使えるだろうか。分光分析ではトップクラスの試験所を審査した際、その試験所には、まさに温度の違いによる吸光度のデータが存在し、レベルの高さに感心したものである。25℃±3℃程度でそのデータが使用可能である。しかし、試験記録に温度が示されていなければ、それも意味がなくなってしまう。温度の記録は重要であり、記録しておくに越したことはない。

4．精度管理の結果

過去の数号[1), 2), 3)]にわたり、分析における基礎技術の重要性を述べてきたが、それらが統合され管理された具体的な結果を示すこととする。表3は、実際に販売した0.01 mol/Lエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液のファクターの試験データである。これはISO 17025の認定範囲拡大を目指し、トレーニングを兼ねていたため、毎回、二人の試験者が標定を実施している。

標定は、各自が500 mLの0.01mol/L亜鉛溶液を3つ調製し、同一バッチから試料採取した3検体を無作為に組み合わせて実施している。通常、滴定量が25～26 mLとなるように亜鉛溶液を調製し、滴定時には25 mL付近まで各ビュレットの補正値がゼロとなる速度で滴下し、終点付近ではビュレットの先端に1/3～1/5滴を出し、三角フラスコの壁に沿って内部に入れる操作を繰返す。その結果、表3に示す精度が得られている。当試験の実施にあたり2箇所に精度を向上させる工夫をしている。1点目は500 mLの亜鉛溶液から25 mLを採取する際に、それぞれの質量を測定し、質量希釈を実施している。これは、体積で採取する際に起きる室温変動等の影響を排除すると共に有効数字を増やす目的である。2点目は、指示薬であるエリオクロムブラックTの添加量を、亜鉛溶液でかすかな赤を感じる程度に抑え、滴定で暗色となる点を見つけ出すことである。この点を検知できれば青みを帯びる終点までの滴定量は約1/2滴程度である。この暗色となる点を見つけ出すことで人による偏りが激減した。もちろん熟練を要する部分があり、0.1 mol/L溶液ではこの点で見つけ出すことは難しい。ここで用いる指示薬エリオクロムブラックTは塩化ナトリウムで希釈した粉末であるが、一般的に使用される指示薬はメタノール溶液で安定剤として塩化ヒドロキシルアンモニウムが添加されている。この溶液は、メタノールの蒸発等の変化を起こしやすい。また、筆者の経験では安定剤が滴定対象物と反応したケースもあった。したがって、粉末を使用することが多い。試薬のISO規格内では、錯滴定の指示薬はモーダントブラック11（エリオクロムブラックT）希釈粉末が用いられ、粉末の場合ならば1年以上安定である。

表3 0.01 mol/Lエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液のファクター

Lot No	試験者	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差
606F9277	A	1.0072	1.0080	1.0069	1.0074	0.0006
	B	1.0077	1.0072	1.0074	1.0074	0.0003
704X9032	A	1.0045	1.0042	1.0050	1.0046	0.0004
	B	1.0045	1.0045	1.0047	1.0046	0.0001
706X9060	A	1.0079	1.0086	1.0082	1.0082	0.0004
	B	1.0078	1.0081	1.0077	1.0079	0.0002

5．おわりに

分析技術者を育てるには多くの時間と工夫を必要とし、全体として苦労の割に成果が出にくいことが多い。近年、「社内での技能試験の注意点が知りたい」、「教育資料となる本を紹介してほしい」、「技能の評価方法を教えてほしい」等のお客様からの声を多く聞くが、試験所認定、GLP、GMP等における教育の必要性以上に、技能教育そのものに苦労されている姿がそこはかとなく伝わってくる。

最近では、不確かさの見積りやQS9000での試験精度確認等で、試験回数を増やして標準偏差を求めることが増えている。試験回数を増やせば統計的に信頼水準が高まることは当然だが、いたずらに試験回数を増やしても、前記の滴定のように完全に人手による操作では、集中力のような精神面の信頼水準が低下することもある。n=3の試験で良好な繰返し精度を得られる試験者が、n=20の分析では数倍悪い標準偏差を与えるということもあって、このような現実的な問題を解決する工夫を重ねていくことがポイントとなる。そのような工夫の数々を紹介し、皆様のお役に立てればと願う次第です。

引用文献

JIS K 0050化学分析通則

JIS K 8001試薬試験方法通則

高木誠司著「定量分析の実験と計算 2容量分析法改訂版」（共立出版）

1)、井上達也、*THE CHEMICAL TIMES,* 2004, 4, 17-21

2)、井上達也、*THE CHEMICAL TIMES,* 2005, 2, 19-21

3)、井上達也、*THE CHEMICAL TIMES,* 2005, 3, 17-21

新・私の古生物誌（1）

New Series of My Paleontological Notes(1)

―太古の海のギャング、ウミサソリの話（その1）―

―Story of the Ancient Sea Gang,Exfinct Sea Scorpion.(Part1)―

医学博士 **福田　芳生**
M.Dr. YOSHIO FUKUDA

「私の古生物誌」再開にあたって

前回、「私の古生物誌」という標題でケミカルタイムズに連載を開始したのは、今から21年前（1984年）の7月で、1988年の1月まで計8回に及びました。

それからおよそ20年が過ぎましたが、最近の自然科学の進歩は実に目覚しく、恐竜界を一寸覗いてみても、新発見が続出しています。今や鳥の先祖が恐竜であることは動かし得ぬ事実となっています。それらの話題にも順次触れつつ「新・私の古生物誌」として再開いたしましたのでご期待下さい。

本稿では、絶滅した太古の海のギャング、ウミサソリの謎に満ちた生態を中心に述べることにします。

1. はじめに

北米大陸やヨーロッパ、特にイギリス、フランス、ウクライナ、バルト3国、スウェーデン領ゴトランド島に分布するシルル紀やデボン紀の4億年以上も昔の、浅い海の堆積物中には、ウミサソリと呼ばれる奇妙な動物の化石が多数含まれています。

長楕円形の胴体前方に1対のハサミを持ち、後方に長いしっぽがあります。その様子は陸のサソリに大変よく似ています。このウミサソリは当時の海で、長いハサミを巧みに操って獲物を捕え、貪り食っていました。

栄養の豊富な海で生活するウミサソリの仲間は、たちまち大型化し、なかには体長2メートルを優に超えるものまで出現しました。

現生の最も大型のサソリは、西アフリカの砂漠地帯に生息するダイオウサソリです。このダイオウという名前は立派ですが、体長は18センチメートルしかありません。しかし、不気味な黒褐色の身体末端にある毒針を振り立てて、じりじりと獲物に接近して行く様子は、凄まじい迫力があります。

皆さん、それが体長2メートルにも及ぶジャンボ級のサソリだったら、その恐怖たるやとても文字や言葉では到底表現できないでしょう。スピルバーグ監督の最新作“宇宙戦争”に登場する殺人兵器（トライポット）を頭に想い描くと、ピッタリかもしれません。

シルル紀やデボン紀の海は、巨大ウミサソリのハライソ（スペイン語で天国の意）でした。しかし、そこに棲む動物たちには地獄であったに違いありません。

なにしろ、ウミサソリの襲撃から身を護るのに懸命だったのですから。今回は、この魅力（?）に満ちたウミサソリについて、お話しすることにしましょう。

2. ウミサソリの先祖

北欧スウェーデンの中央部南寄りに位置するミクヴィッチア地方にある、カンブリア紀初期（約5億5000万年前）の硬い木目（きめ）細かな砂岩層から、長楕円形の甲羅に包まれた体長4センチメートルほどの不思議な節足動物の化石が発見されました（図1のa）。

この動物はパレオメルス・ハミルトニーと命名されました。体前方に平べったい頭部があり、甲羅は横走する多数の関節に分かれていて、それらは腹節と三角形の尾節からなっています。尾節末端は残念なことに保存されていませんが、そこには鋭く尖った尾剣があったに違いあ

りません。

頭の両側に小さな1対の目があります。このパレオメルスの化石を詳細に検討したスウェーデンの古生物学者ステルマー博士は、パレオメルスこそカブトガニとウミサソリの共通の先祖であると学会に報告しました。

現在ウミサソリは、カブトガニや陸のサソリ、そしてクモ・ダニ類に近縁な動物と考えられています。さて、次のオルドビス紀になると、前記のパレオメルスから分化した最古のウミサソリ、ブラキプテルス・スタッブルフェルディが登場します（図1のb）。

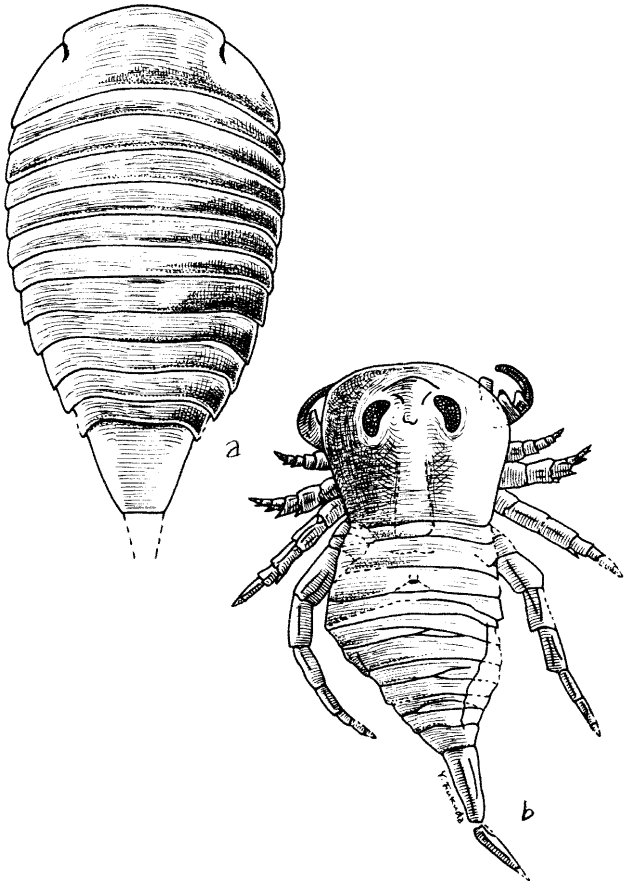


図1 ウミサソリの先祖、aはウミサソリとカブトガニの共通の先祖パレオメルス・ハミルトニー、bは最古のウミサソリ、ブラキオプテルス・スタッブルフェルディ。両種とも体長4センチメートルほど（ステルマーより改写）。

化石はイギリスのウェールズ地方に発達するオルドビス紀の地層から発見されました。このブラキプテルスは体長4～5センチメートルの小型種ですが、既に前腹部に6対の脚を持っていて、最初の1対は獲物を捕えるため、他は歩脚の役目を負っています。

図1のbには、そのうちの5対が描かれています。恐らくブラキプテルスは、当時の入江付近の浅瀬に生息し、三葉虫や小型の甲殻類、貝類、ゴカイ類を食べていたと考えられています。

3. ウミサソリの身体の仕組み

長楕円形をしたウミサソリ類の身体は前腹部と後腹部、尾節の3部分に大別できます（図2のa～c）。背側はやや膨らみがありますが、全体的に扁平で細長い身体つきをしていると言ってもよいでしょう。

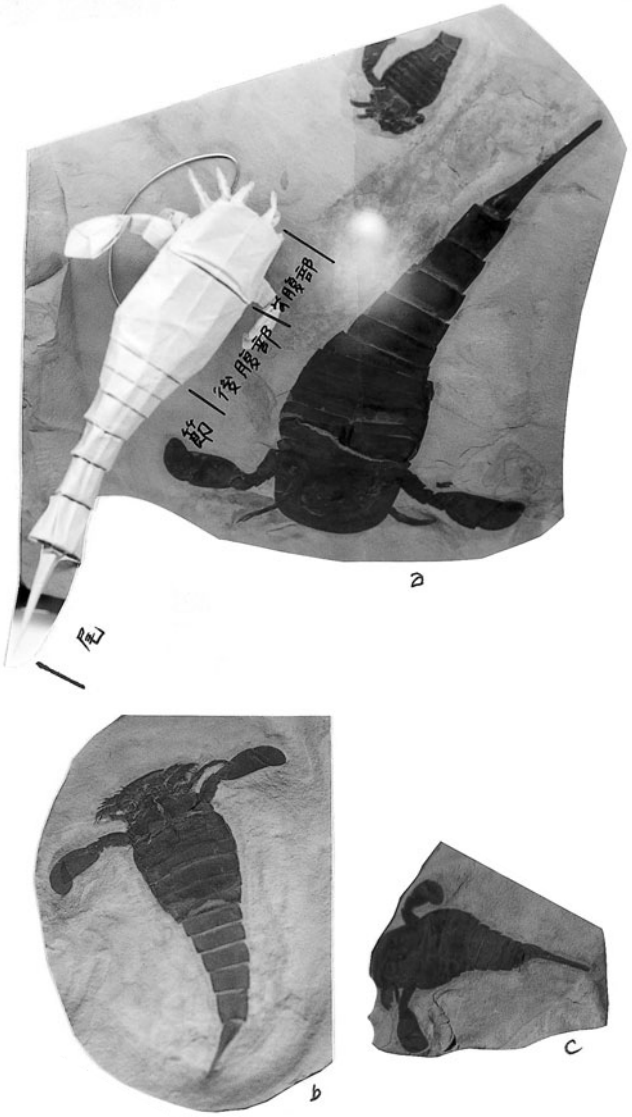


図2 アラン氏の採掘場から得られる最もポピュラーなウミサソリ、ユーリプテルス・レミペス。体長20センチメートル未満の個体が多い。aの左側は、折り紙で造ったレミペスと身体の区分を示す。a～cはレミペスの化石。尾節末端から針状の突起（尾剣）が伸び出す。a,cは背側、bは腹側。

この身体の様子からステルマー博士は、現生種の若いカブトガニと同様、遊泳時にくるりと身体を反転させ、平らな腹部を上方に向けたと考えました。しかし、現在では”反転説”は否定されています。

付属肢は前腹部に集中していて、後腹部には一切認められません。身体は横走する多くの節からなる厚いキチン質の外被に覆われ、その表面には細かな鱗状構造が分布しています（図3）。

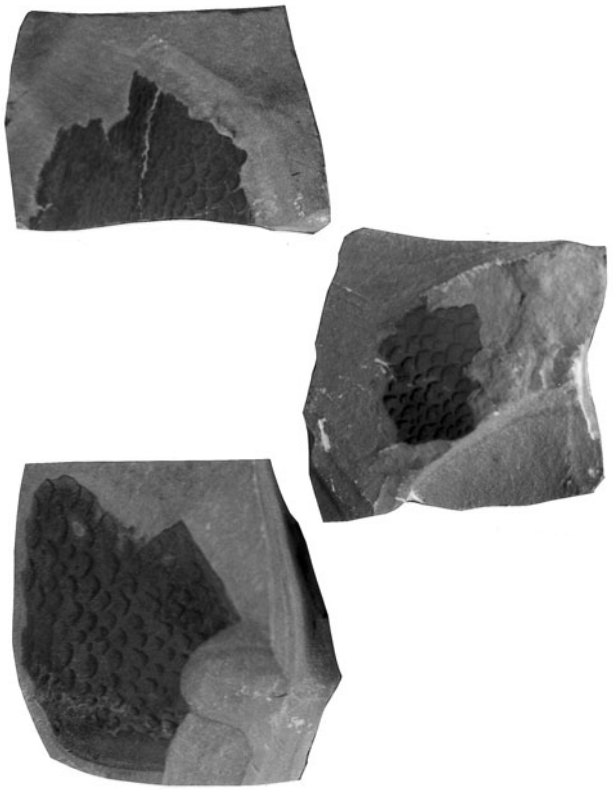


図3 大型のウミサソリの外被表面に分布する鱗状構造。総べて写真の左側が体前方である。各々の鱗状の突起は大きさ数ミリの極小さなものである。

以前、筆者はウミサソリの世界的コレクターとして著名なアラン氏に、「外被表面の鱗が手元にあるならば、是非日本で展示したい」と手紙で問い合わせたところ、「それは本物の鱗ではない」,「鱗に似たキチン質の突起列にすぎません」という返事を頂いたことがあります。

この突起は、全て体の後方に向かって並んでいます。この事から、遊泳運動に関連した構造の1つと考えてよさそうです。もし、外皮表面に水が密着すると、抵抗が増して余分なエネルギーを使いますから、鱗状構造はそれを防止するのかもしれません。新型の水着表面に、多くのヒダが付けられているのと同じ理屈ではないでしょうか。

その他、外被表面には水流の強さや方向を察知する感覚毛（いわゆるセンソリィヘアー）が生えていたようです（図4）。これはイギリスのマンチェスター大学のセルデン博士が、スウェーデン領ゴトランド島のシルル紀層から得た石灰岩を酸で処理し、容器の底に残ったウミサソリ、バルトユーリプテルスのキチン質の外被を顕微鏡で調べ、学術誌に発表したものです。

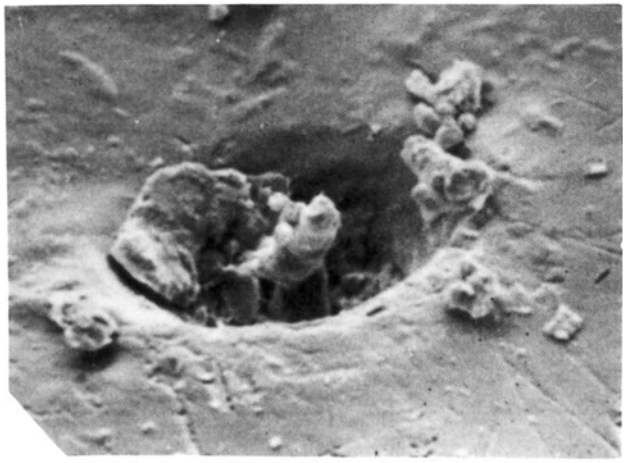


図4 シルル紀のウミサソリ、バルトユーリプテルスの外被表面に開孔する感覚毛の生えていた小孔（P.A.セルデンによる）。

乾燥した砂漠地帯に生息する現在のサソリでは、体表に大量のワックスを分泌し、水分が失われるのを防いでいます（図5のa～b）。このサソリの放つ不気味な脂ぎった光沢はワックス層の輝きなのです。

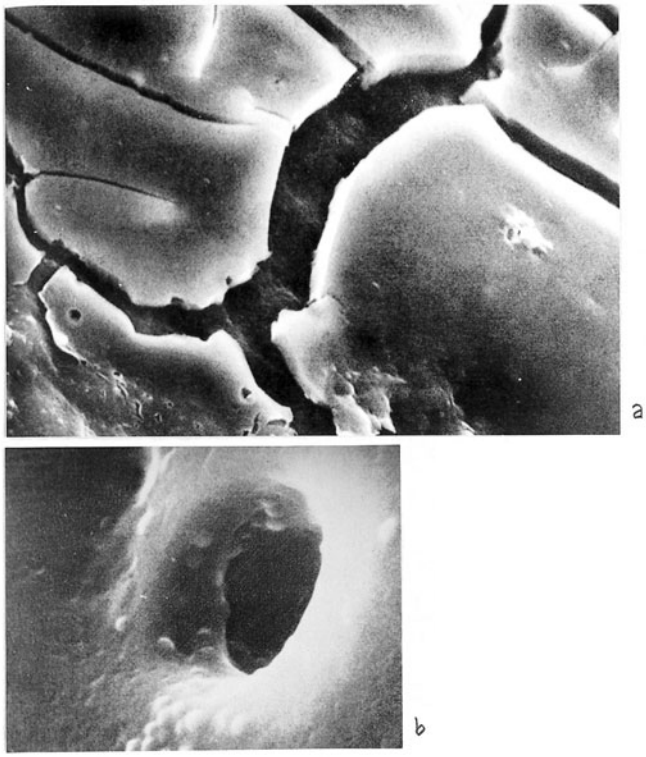


図5 北米大陸のアリゾナ地方の砂漠地帯に生息するサソリ、ハドルルス・アリゾネンシスの外被表面の電子顕微鏡像。aは外被表面を覆うワックス層、bはワックスの分泌孔（H.F.ハドレイとB.K.フィルジーによる）。

さて、本題のウミサソリの外被はどんな構造をしているのでしょうか。先述のセルデン博士と同じマンチェスター大学の動物学科に所属するダリングウォーター博士は、エストニアのシルル紀後期の地層より得たウミサソリ、ユーリプテルス・テトラゴノオフタルムスの外被の一部を剥離し、その断面を電子顕微鏡で観察しました。

その結果、ウミサソリの外被は現生のカブトガニのものに近い構造をしていて、石灰分を含んだキチン質の薄板が密に積み重なって、構成されていることが分かりました（図6のa～c）。

図6 ウミサソリとカブトガニの外被断面の微細構造
a～bはシルル紀後期のウミサソリ、ユーリプテルス・テトラゴノオフタルムスの外被断面。キチン質の薄板が密に積み重なっていることが分かる。cは現生のカブトガニの外被断面、ウミサソリのものとかなり似た構造をしている（J.E.ダリングウォーターによる）。

筆者も　ダリングウォーター博士に倣って、北米産のシルル紀のウミサソリを電子顕微鏡で調べたことがあります。意に反して、画面に現れたのは母岩とほとんど変わらないザラザラした物体だけでした。標本自体があまりに圧平されていて、本来の構造が失われてしまったのでしょう。

4. 脱皮・大形の複眼・顎など

ウミサソリは成長に伴って、何回も脱皮を繰り返したようです。現生のサソリは身体が小さいので、頭から古い殻をさっさと脱ぎ捨ててしまいます。その様子は私達がセーターを脱ぐのと、ほとんど変わる所がありません。

一方、身体の大きなウミサソリは、前腹部と後腹部、尾節に分けて外被を脱ぎ去ったのでしょう。その際、外被中の石灰分は血液中に移された可能性があります。その脱皮殻の化石は各関節が緩み、バラバラになる寸前といった状態なので、他と容易に見分けることができます（図7）。

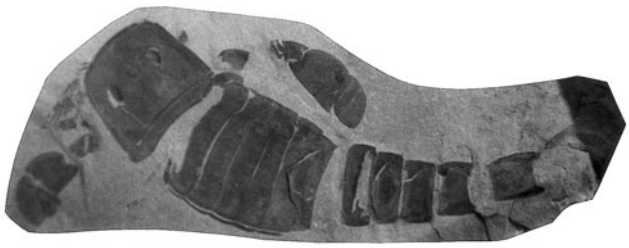


図7 体各部の間接のゆるんだ脱皮殻。間もなくバラバラに分離する運命にある。

後腹部下面の外被内側に呼吸器が収容されていました。半円形をした前腹部の背面前方に、1対の大きな腎臓形をした複眼が、その後方中央に1対の個眼がありました（図8）。大形の複眼は獲物を探す際に用い、個眼は専ら上方からさす光に反応したのでしょう。外敵がすーっと背側から襲って来た時、光が遮断されるので、危険を察知するという訳です。

前腹部下面に口器と6対の付属肢があり、最前部の1対が大形のハサミになっているものなど、変化に富んでいます。口器を構成する顎は、口板と呼ばれる1対のヒョウタン型をした厚手の板からなっています（図9）。

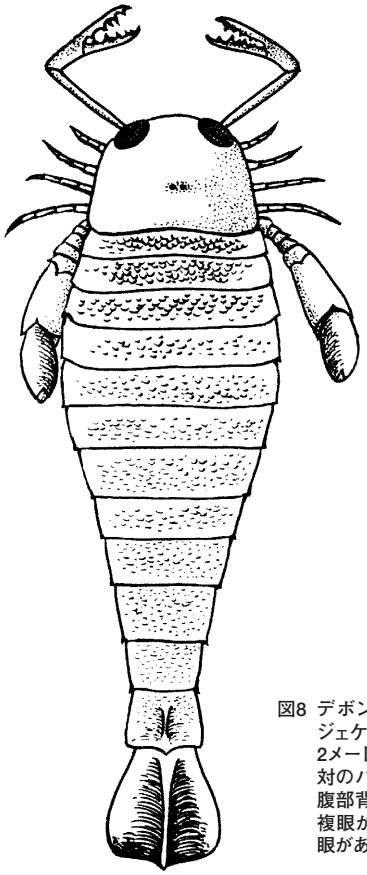


図8 デボン紀初期の巨大ウミサソリ、ジェケロプテルス・レナニー。体長2メートル近くあった。体前方に1対のハサミ(捕獲脚)を有する。前腹部背面に1対の腎臓型の大きな複眼があり、後方中央に1対の個眼がある。

図9 ウルトラジャンボ級のウミサソリ、オウクティラムスのものと考えられる大型の口板。長さ18センチメートル、幅10センチメートルほどある。写真右側の鋸歯で獲物を切り刻む。

その内側縁には13～15本に及ぶノコギリ状の突起がずらりと並んでいます。前記のハサミで捕えられた獲物は、口板のノコギリで細かく切り刻まれ、呑み込まれたに違いありません。体長2メートル以上に達するウルトラジャンボ級のウミサソリ、オウクティラムス・マクロフタルムスでは、1枚の口板の長さが18センチメートル、幅10センチメートルもあるのですから驚きです。

5. 巨大ウミサソリ、オウクティラムスの発見

この辺で難しい話は一休みして、ウミサソリの魅力の虜になったドイツ系のアメリカ人アラン氏による超特大のウミサソリ、オウクティラムスの発見物語を記すことにしましょう。

アメリカ、ニューヨーク近郊のハーキマー郡は、緑の丘の連なる風光明媚な土地です。方々にシルル紀後期の分厚い地層が露出しており、道路の両側が、そんな地層で構成され、貴重な化石が発見されることも珍しくありません。

アラン氏はシルル紀後期の岩山を丸ごと購入して、パワーシャベルを駆使し、ガラガラと掘り崩します。岩山は当時の浅い海に堆積したもので、青みを帯びた灰色の頁岩からなっています。

この崩した頁岩を数ヶ月日光に晒すと、岩の側面に黒い筋が現れます。この筋の部分にタガネを当て、ハンマーで叩くと岩がパラリと2枚に分かれ、そこに見事なウミサソリの化石が姿を現します。

ミスター・ウミサソリとも言うべきアラン氏は、「私は、その瞬間がとても感動的なので、ウミサソリの化石ハンターを30年近くも続けてこられたんです」と、シルル紀の岩山を訪れたニューヨーク市民に話しています。

ハーキマー郡の採掘場から得られる最もポピュラーなウミサソリは、ユーリプテルス・レミペスです(図2のa～c)。体長10～15センチメートルのものが大部分ですが、極く稀れに30センチメートルに及ぶ個体が発見されるそうです。アラン氏はよほどレミペスがお気に入りと見えて、その復元図を描いたTシャツを愛用しています(図10)。

図10 日本のファンに囲まれてご機嫌のアラン氏(左から2人目の人物)

アラン氏は1987年に入って、なんと体長2メートル30センチにも達するウルトラジャンボ級のウミサソリ、オウクティラムス・マクロフタルムスを発見しました。化石はあまりに巨大だったので、4個のブロックに分けて切り出し、小型トラックに乗せて作業小屋まで運んだそうです。

それからが大変で、歯科医の使用する精巧な電動器具で余分な岩を削り取り（図11）、ようやくオ ウクティラムスの全形を浮き彫りにすることができたとのことです。作業時には、防塵マスクを着用します。そうしないと、細かな岩の粉末を吸い込んで、呼吸器障害を引き起こすからです。

図11 ウルトラジャンボ級のウミサソリ、オウクティラムスの化石を精巧な電動器具でクリーニングする。作業時には細かな岩くずを吸入しないよう防塵マスクを着用する。

このウルトラジャンボ級のウミサソリとアラン氏が並んでいるところを撮影した記念写真があります（図12）。それを見ると、体前方にあるハサミのうち、左側のものが消失しているものの、貫禄のあるウミサソリの様子がよく分かります。

そして、水生哺乳類マナティのものによく似た平らなしっぽは、本体からわずかに分離しています。それらの事実はウルトラジャンボ級のウミサソリが、死後ある程度腐敗が進行した時点で、細かな泥に覆われ、化石化したことを示しています。

現在、この巨大なウミサソリは、隣国カナダのトロントにあるロイヤル・オンタリオ博物館に展示されていて、連日大変な人気を博しているそうです。聞くところによると、10万ドル（約1000万円）で博物館が買い取ったとのことです。どうして日本の博物館が購入しなかったのか、残念でなりません。ウミサソリ男アラン氏は、上述のお金を活用して、現地に博物館を建てようと考えているそうです。

巨大ウミサソリ、オウクティラムスは、鋭い突起の林立する長さ30センチメートル近いハサミで、甲冑魚や自分の仲間を捕えて、頑丈な顎で細かく切り刻み、ゴクリと呑み込んでいたのではないでしょうか。

私達人類は、そんな恐ろしいウミサソリの跳梁する時代に生まれなくて、つくづく幸せだったと思わずにはいられません。

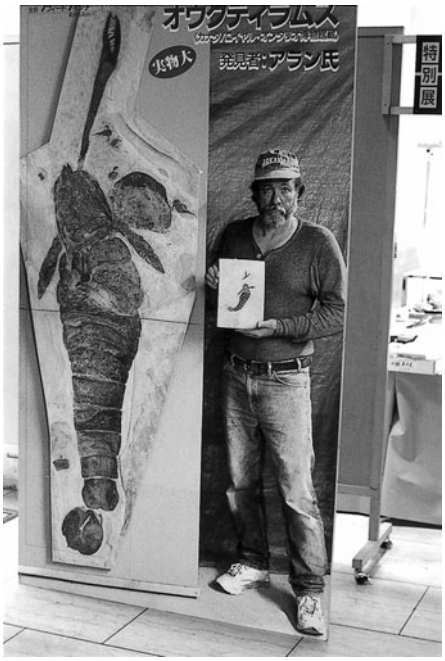


図12 ウルトラジャンボ級のウミサソリ、オウクティラムス・マクロフタルムス。全長2.3メートルもある。右は発見者のアラン氏。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達（11）
ゲオルグ・クリストフ・リヒテンベルク

Scientists and Engineers in German Stamps (11). Georg Christoph Lichtenberg

筑波大学名誉教授　**原田　　馨**
KAORU HARADA
Professor Emeritus,University of Tsukuba.

G. C. リヒテンベルクの誕生250年記念切手、1992.

ゲオルグ・クリストフ・リヒテンベルク

ゲオルグ・クリストフ・リヒテンベルク（Georg Christoph Lichtenberg, 1742-1799）ドイツの物理学者で批評家、文筆家。

リヒテンベルクは、ダルムシュタット（Darmstadt）の郊外のオーベル・ラムシュタット（Ober-Ramstadt）の牧師館で生まれた。父親は牧師であり、17番目の息子であった。オーベル・ラムシュタットは、現在では拡大したダルムシュタットに呑み込まれてその町の一部となっている。オーベル・ラムシュタットには今もその牧師館が残っており、建物の外の壁には記念板が掲げられている。牧師館の近くには2階建ての木造の建物があり、これは現在地方の小博物館となっている。これについては後に述べる。

子沢山の家庭は裕福ではなかったが、リヒテンベルグは頭のよい子供であった。奨学金を得てギムナジウム（中等教育機関）を卒業し、ゲッチンゲン大学へ入学して数学、物理学、天文学を学んだ。生まれつき背中に瘤があったが、明るい性格で発想がユニークであり、軽口をたたくことを好んだ。またいろいろな事実や予想を書きつける趣味があった。

ゲッチンゲン大学の教授として30年にわたり（1769 -1799）物理学を講じた。彼が発見し、彼の名を冠した物理現象に「リヒテンベルクのパターン」がある。これは細かい絶縁体の粉をふりかけた板に放電すると粉が放射状に分散して形成される図形のことである。

リヒテンベルクには文才があり、文筆業も彼の好みであり、またこれが彼の職業でもあった。彼の文筆業は当時の人々の啓蒙に役立ち、彼の箴言（しんげん）は人々の知的興味を満足させた。

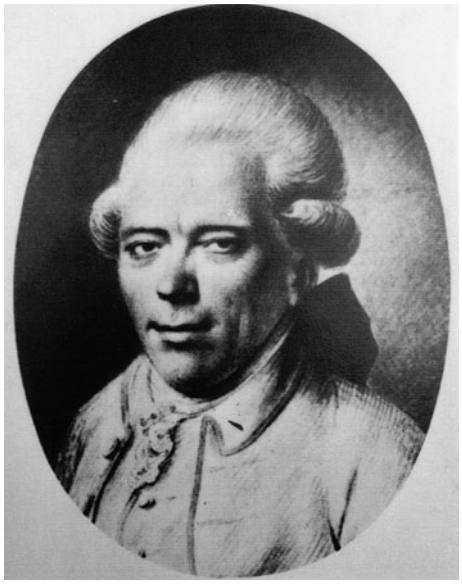
リヒテンベルクが彼の元女中であった女性と結婚した過程は如何にもリヒテンベルクらしい。リヒテンベルクは独身であり、ゲッチンゲンのゴットマー通1番地にずっと住み続けていた。女中のマルガレーテ・ケルナー（Margarete Kellner, 1759 -1848）がリヒテンベルクの世話をしていた。彼は彼女と結婚していないのに次々と子供が生まれるので、大学当局は彼にマルガレーテと結婚するようにと勧めたが、リヒテンベルクは「私は身体

的に醜くとても結婚はできません」と断り、それまでのような生活を続けていた。ある時リヒテンベルクが重い病気にかかり命も危ない状態になった。この時大学当局は、リヒテンベルクにマルガレーテとの正式の結婚が生き残った人々のために必要であることを説いた。リヒテンベルクはいよいよ観念して病床で結婚式を執り行った。ところが死ぬと思われていた彼の病状は次第によくなり、病気から回復して以前のように元気になった。しかし家庭内での状態は以前と全く変ってしまった。リヒテンベルクはすべての事情を知っている元女中のマルガレーテの監視のもとに暮らすことになった。このような事情を知っておれば、ゲッチンゲンのバーソロマイ墓地に並んで立っている同型のリヒテンベルクの夫妻の墓を訪ねることは興味深い。この話はG. プラウゼの「天才の通信簿」による。この夫妻の墓は遺体の入っていない記念石碑（Gedenkstein）であると云う人もいるが、真実は現在のところ不明である。

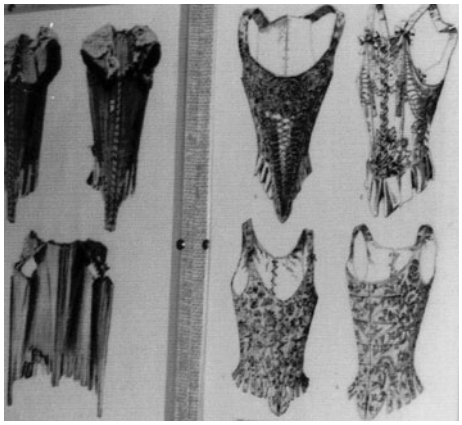
牧師館の向いには、この地方の小さな地方博物館がある。1階には昔この地方で製造された古い自動車が展示してあるが、2階はすべてリヒテンベルクの展示場である。そこにはリヒテンベルクのパターンをつくる放電板を含めていろいろな物品があった。琥珀を用いて作った放電板はこの博物館長が作ったものだと云う。奇妙なことに女性の下着のコレクションもあった。リヒテンベルクは大変好奇心の強い人であったに違いない。

数年前リヒテンベルクの立像と座像2体がゲッチンゲン市のマルクト・プラッツと図書館の裏側の広場（Hof）に設立された。前者の立像の表情が如何にもリヒテンベルクらしい。マルクト・プラッツの広場とは有名なガチョウを連れたブロンズ像のある広場のことである。ガチョウを連れた娘の像のある斜向いにリヒテンベルク像が立っている。

※本稿に掲載の写真は、全て著者の撮影したものである。



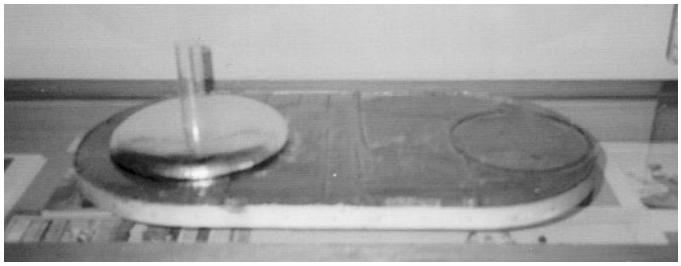
22ページの切手のモデルになったカツラをつけたリヒテンベルクのポートレート。



博物館の壁の一隅に女性の下着のコレクションがある。リヒテンベルクの興味の対象は一般人より広いようだ。

オーベル・ラムシュタットにある牧師館。1742年この家でG. C. リヒテンベルクは生まれた。

牧師館の向いに小さな博物館があり、リヒテンベルク関係の物が多く展示してある。その中のリヒテンベルクのブロンズの頭像。



リヒテンベルクのパターンを形成する装置を博物館長が手作りしたものを展示してあった。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達（11）ゲオルグ・クリストフ・リヒテンベルク

ゲッチンゲン市のマルクト・プラッツ広場には有名なガチョウを連れた少女の像がある。

この広場の少女像（左写真）の斜向いに新しいリヒテンベルクの像が建てられた。

ゲッチンゲン市のバーソロマイ墓地にリヒテンベルク夫妻の同形の墓石が並んで立っている。妻の旧姓はKellnerとある。

リヒテンベルクのポートレートには異様なものが多いが、これはカツラをつけた端正な銅板画である。

表紙写真

ミヤマリンドウ（深山竜胆）（リンドウ科）

深山（みやま）に生えると言う意味から、高山植物にミヤマの名前がつくものはたくさんあります。ミヤマリンドウは、背丈が5～15cm多年草。亜高山帯より上部の草地や湿地などに咲き、径は2cm前後、青紫色のきれいな花を付けます。花冠は大きく5つに分かれ、その周にまた5つの小さな副片があります。立山･大日岳で撮ったこの花は、あまりにも背丈が低く本当はもう少し斜めから写したかったものです。　（写真･文　北原）

編集後記

暑さ寒さも彼岸まで。

古来の諺どおり、今年の猛暑も彼岸を契機にすっかり様相を変え、本当に日本の四季は有り難い、いいものだとさぞかし皆様も実感されたことでしょう。すすき、萩、葛、女郎花など秋の七草、そして秋を彩る紅葉を楽しむ季節となり、郊外へ出かけるのがまた楽しみな季節となりました。

「化学分析の基礎技術」として弊社の経験を中心に連載して今号で4回目となりますが、多くのご寄稿者から熱意のこもった論文をお寄せ頂き、お蔭様をもちまして本誌を毎号発行できますこと、また平素より多数のご意見、ご要望を頂くなど皆様の暖かいご支援には心より厚く御礼申し上げます。

本誌の新規配布、配送先変更、記事転載、ご投稿など、各種お問い合わせには何かと至らぬ点もあるかと存じますが、その他ご要望などございましたらchemiti-info@gms.kanto.co.jpまでご遠慮なくご連絡下さいますようお願い申し上げます。　（古藤記）

関東化学株式会社
〒103-0023　東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話（03）3279−1751　FAX（03）3279−5560
インターネットホームページ　http://www.kanto.co.jp
編集責任者　古藤　薫　　平成17年10月1日　発行