



世界最高  
レベル  
の感度



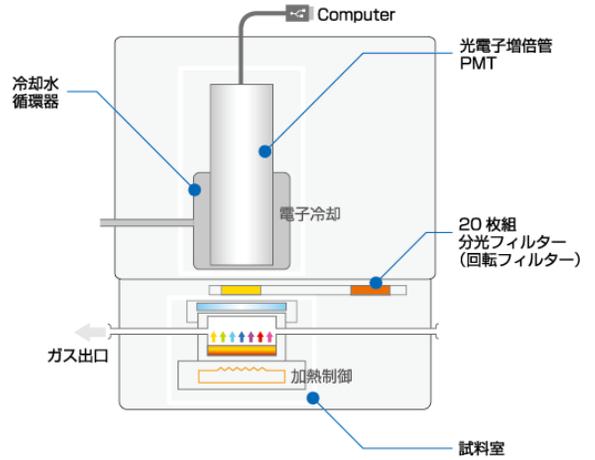
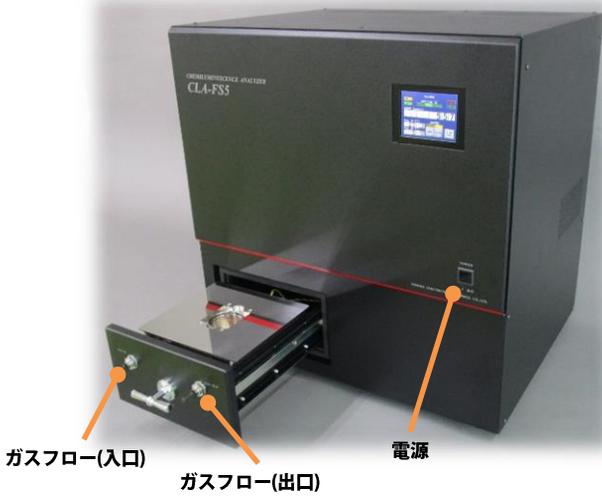
# CHEMILUMINESCENCE ANALYZER

極微弱発光検出分光システム ケミルミネッセンスアナライザー

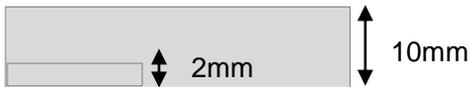
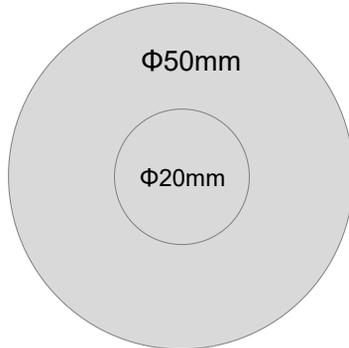
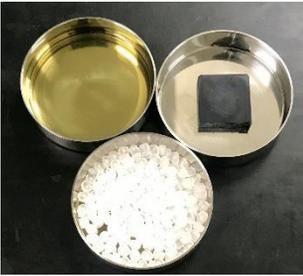
# ケミルミネッセンスアナライザーの概要

## CLA-FS5

光電子増倍管を使った、最高感度の発光測定装置

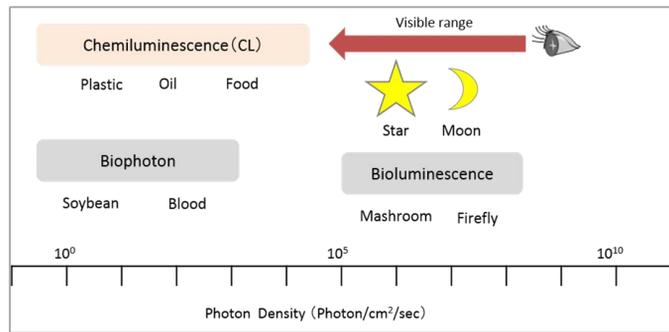


### サンプル例



Φ50mmもしくはΦ20mmに入るものであれば固体、液体、粉末でも測定可能です。

### 発光検出範囲

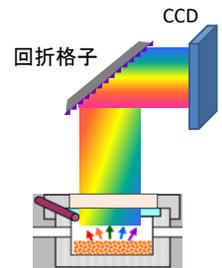
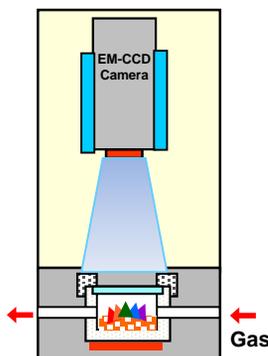


## CLA-SP3

高感度CCDと明るい分光器を組み合わせた、瞬時測光方式の微弱発光スペクトル測定装置

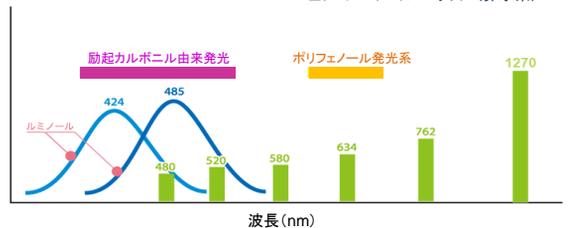
## CLA-IMG

超高感度CCDカメラを内蔵し酸化部位の特定や同時に複数のサンプル測定ができる



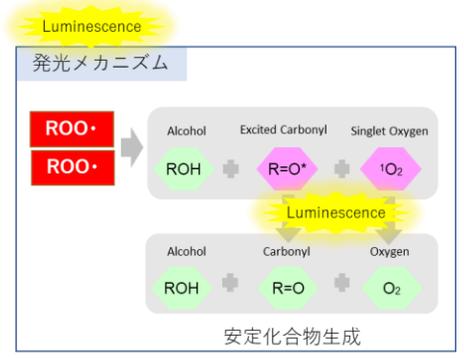
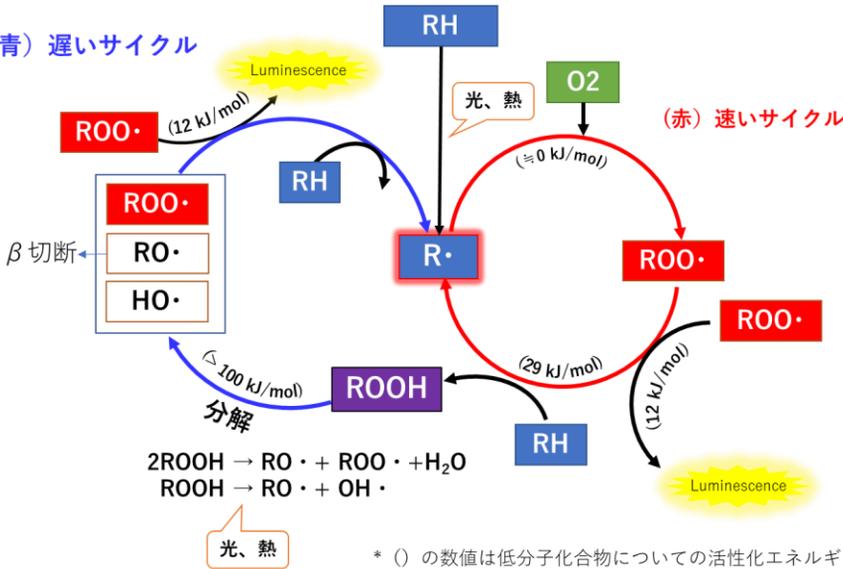
### ●化学発光のスペクトル

- 一重項酸素のスペクトル
- ルミノールのスペクトル
- ルミノールのスペクトル(非水系)



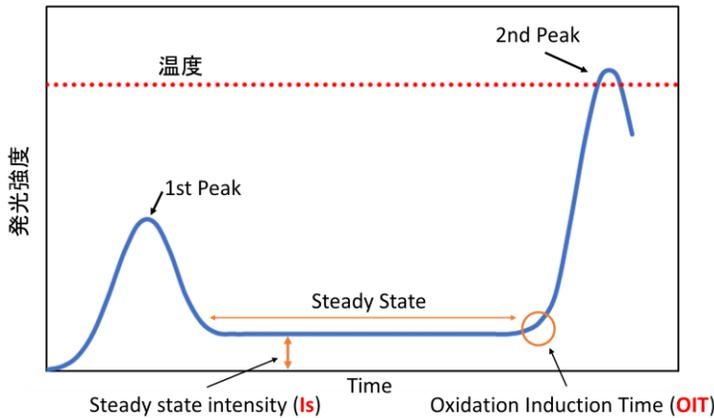
# 自動酸化機構と発光現象

(青) 遅いサイクル



\* ( ) の数値は低分子化合物についての活性化エネルギー

加熱測定中のデータ解析方法



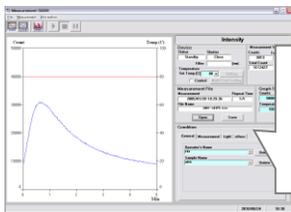
左図に一般的な加熱測定時のCL挙動を示した。サンプルが加熱されるに従い過酸化物が分解し、励起カルボニルからのCLが増加してピークとなる(1stピーク)。これがその時点での過酸化物量に相当する。

その後、空気又は酸素中で加熱することで酸化反応が促進され、やがてCLは平衡状態となる。この時の強度を平衡発光強度(**Is**)と呼ぶ。安定剤添加試料では安定剤が消費されて、酸化反応の平衡状態が崩れ、サンプル内のラジカル量が増加することで著しく高い発光が現れる(2ndピーク)。このポイントをも**OIT**(酸化誘導時間)と呼ぶ。OITによりサンプルの酸化安定性を評価可能である。またIsはサンプル内のラジカルの消滅および生成の均衡状態であることから、ラジカルの生成速度を表し、この値からもサンプルの酸化安定性を評価できる。

## 測定モード

**CLA-FS5**

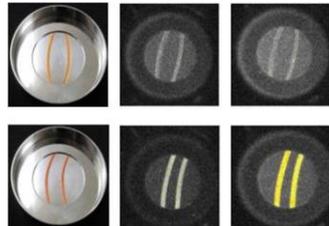
輝度測定 (CL Intensity)



設定露光時間(0.1秒、1秒、10秒)毎に全波長の発光量を計測。発光ピークの高さ、傾き、時間やトータル面積などで酸化度を判定。

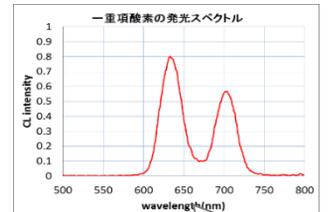
**CLA-IMG**

画像測定 (CL Image)

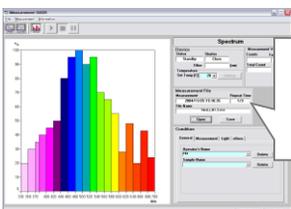


**CLA-SP3**

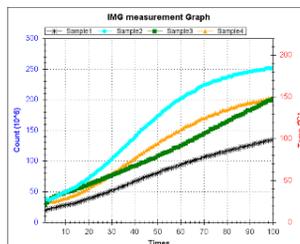
スペクトル測定 (CL Spectrum)



スペクトル測定 (CL Spectrum)



装置に内蔵されている分光フィルター(ハイパスフィルター)を自動で回転させながらスペクトル測定を行います。



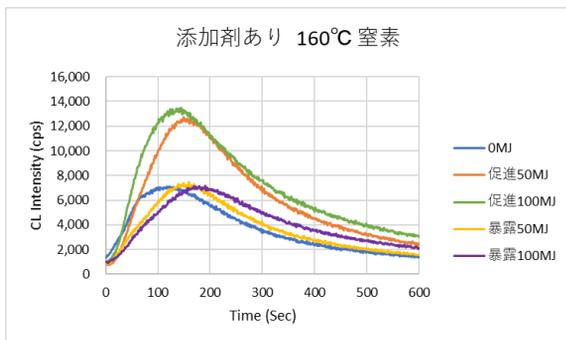
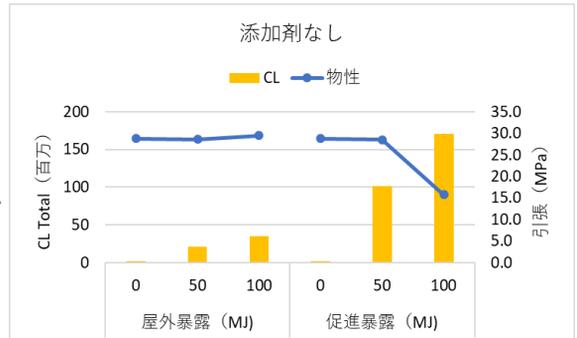
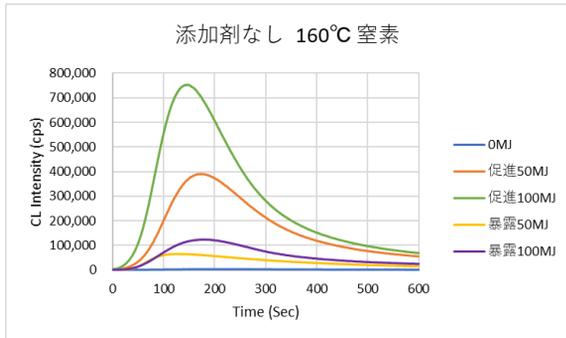
1nm以下の高分解能で瞬時スペクトル測定が可能

画像の選択範囲内を数値化して表示することが可能

# 測定例（高分子）

## 耐候性評価

サンプル	暴露試験および促進試験をしたポリプロピレン 添加剤 (HALS,UVA) 有り無し
暴露条件	50MJ(約2ヶ月)、100MJ(約4ヶ月) JISK7219 大阪市にて暴露試験実施
促進条件	50MJ(177時間相当)、100MJ(353時間相当) JISK7350-4 サンシャインウェザメータ
測定条件	160°C、窒素、CLA-FS4

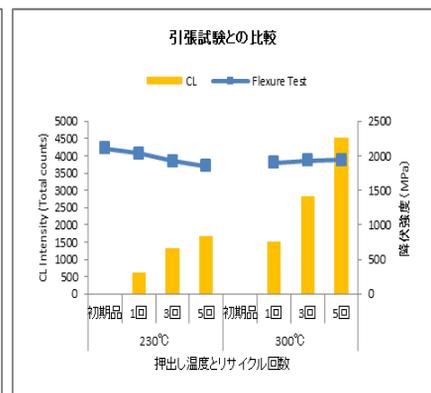
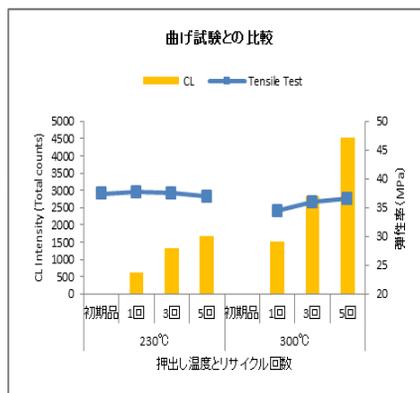
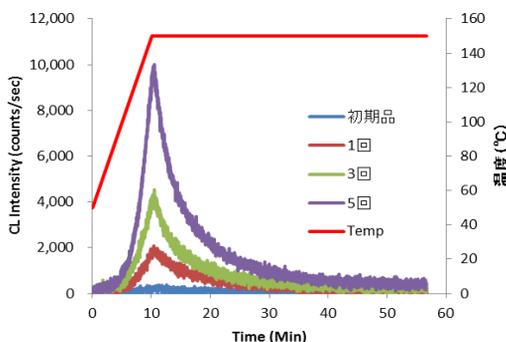


「添加剤あり」の暴露試験品についてはわずかな差であったが、促進試験品は劣化に従って発光量の増加が認められ、極初期の少量の酸化劣化の差が認められた。  
引張試験では「添加剤なし」の促進試験品100MJ酸化品で初めて値に差がみられた。

ご提供 JCI 様（サンプル、促進試験、暴露試験、物性試験）

## リサイクル材の評価

サンプル	押し出し温度と回数違いのポリプロピレンペレット
押し出し条件	温度: 230°C、300°C 回数: 0回、1回、3回、5回
測定条件	150°C、窒素、CLA-FS4

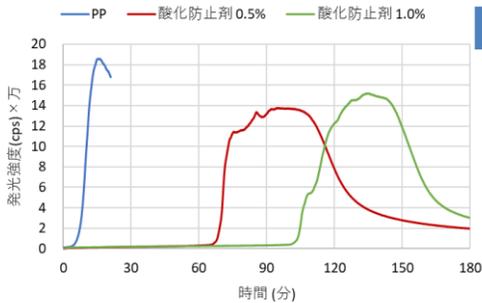


リサイクル回数が多いほど高い発光量を示し、リサイクルによる微少な酸化を検出することができた。  
物性試験（曲げ試験、引張試験）ではほとんど差は認められなかった。

## 酸化開始時間(OIT)の評価

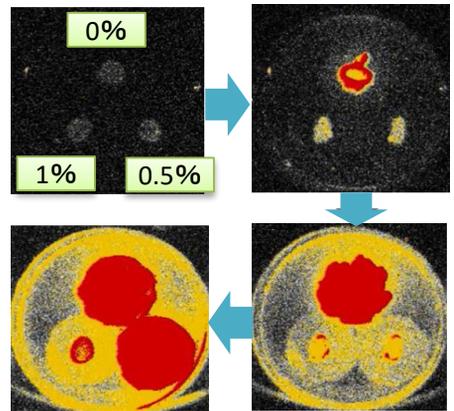
サンプル	ポリプロピレンペレット 添加剤(Irganox1010)濃度違い
測定条件	200°C、酸素、CLA-FS4 / 200°C、酸素、CLA-IMG

CLA-FS4で測定したOITデータ



発光画像測定

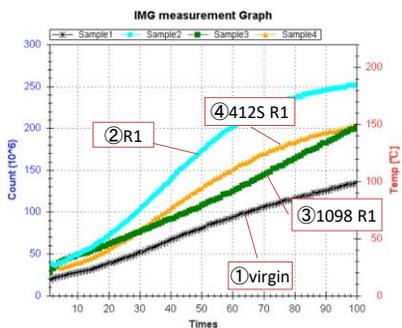
CLA-IMGで測定したOIT画像



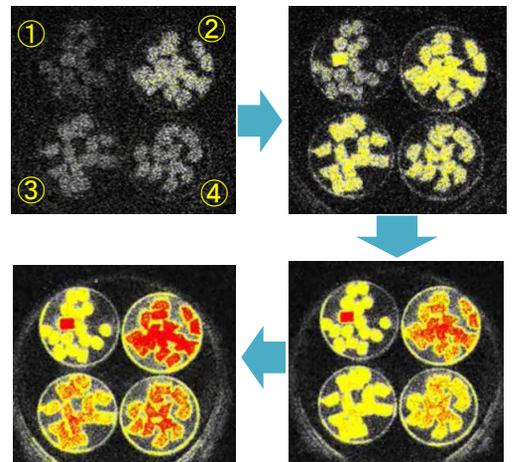
発光量

大 → 小

サンプル	ポリアミドペレット ①Vir: 添加剤なし未酸化 ②R1: 添加剤なしリサイクル品 ③1098_R1: Irgafos1098リサイクル品 ④412S_R1: AO-412Sリサイクル品
測定条件	200°C、酸素、CLA-FS4 / 200°C、酸素、CLA-IMG

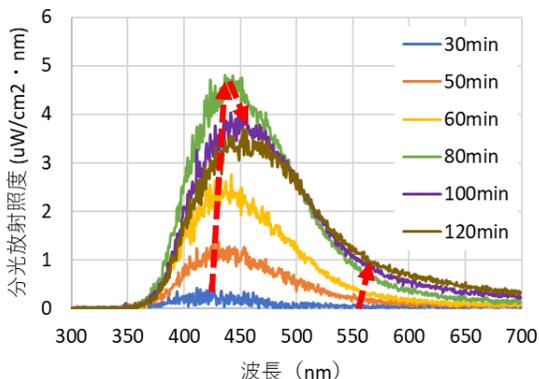


発光画像測定



## 熱酸化時の発光スペクトル

サンプル	ポリプロピレンペレット
測定条件	200°C、酸素、CLA-SP3



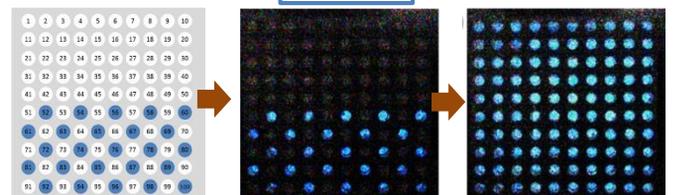
酸化に伴い、400nm台のピーク位置の長波長シフトと550nm以上の長波長領域の強度増大が観測された。

## 100検体同時測定

サンプル	ポリプロピレンペレット
測定条件	200°C、酸素、CLA-100式

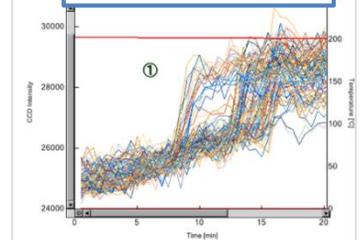
●: PP ○: PP+酸化防止剤

発光画像



100サンプル同時にOIT測定を実施した。酸化防止剤が入っていないPPの方がOITが早く、隣接したサンプルの影響も受けず再現性良く、OITの経時変化を検出できた。

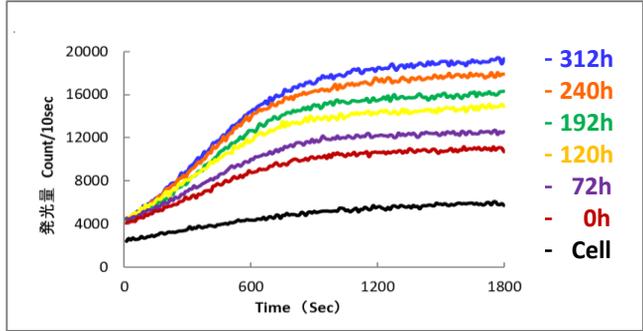
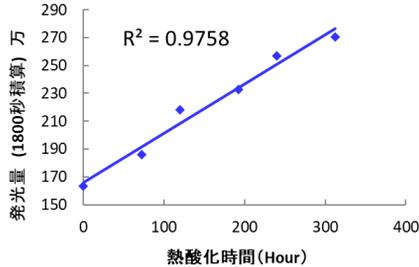
検体毎のCL経時変化



# 測定例 (高分子)

## ゴムの熱酸化評価

サンプル	カーボンブラック入り天然ゴム
熱処理	100°C 72~312時間
測定条件	160°C、酸素、CLA-FS3

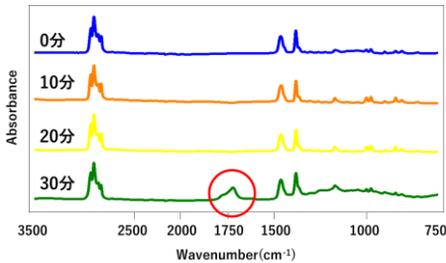


熱酸化時間が長いサンプルほど発光量が多く(上図)、1800秒の積算発光量と熱酸化時間は高い正の相関を示した(左図)。

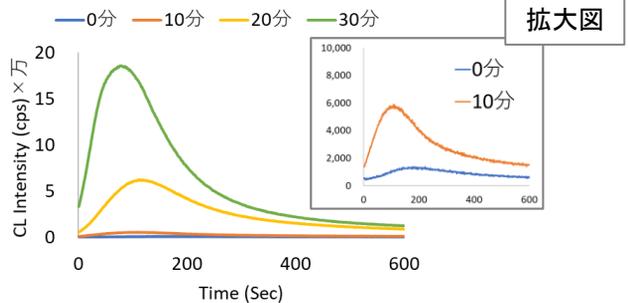
## 赤外吸収測定(IR)との比較

サンプル	ポリプロピレン パウダー
劣化条件	160°C加熱 10分~30分
測定条件	160°C、窒素、CLA-FS4

### FT-IR



### CL

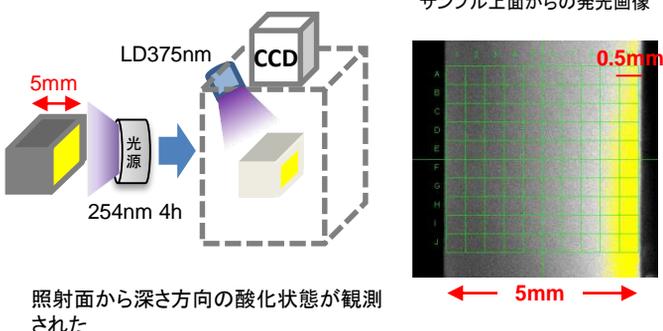


赤外吸収測定法では30分加熱後のサンプルでカルボニル基由来のピークが見えたが(左図)、CL法では加熱10分後から発光の増加が認められた。

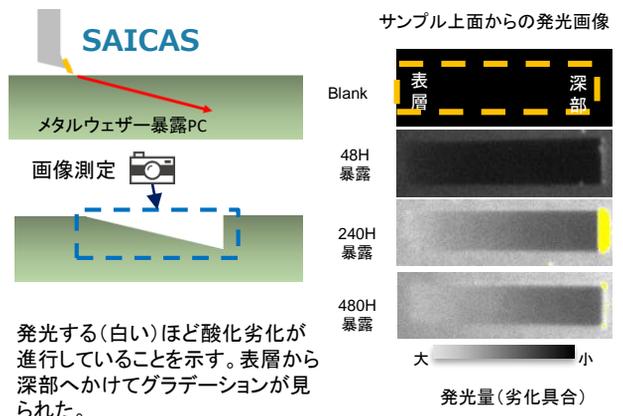
サンプルご提供: 住友化学様

## CCDカメラによる拡大画像測定

サンプル	ポリプロピレン 厚み5mm
光劣化	照射面以外をアルミテープで覆いUV (254nm)を4時間照射
測定条件	アルミテープを剥してサンプルにレーザー照射 (375nm、10mW)、CLA-IMG



サンプル	ポリカーボネート 厚み5mm
劣化条件	メタルウェザー暴露
測定条件	サイカスで深さ25μmまで斜め切削を行い、切削面をCLイメージング測定 レーザー照射 (375nm、10mW)、CLA-IMG



発光する(白い)ほど酸化劣化が進行していることを示す。表層から深部へかけてグラデーションが見られた。

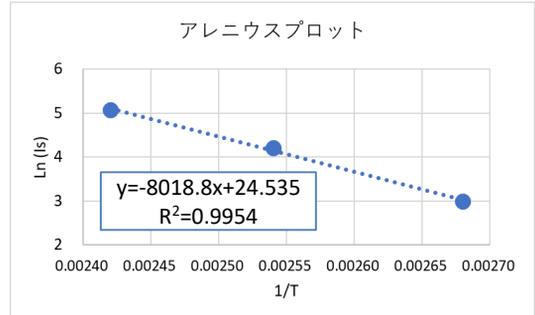
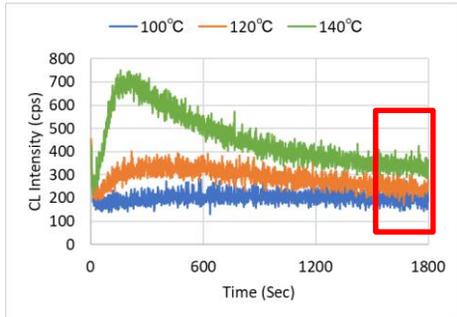
スライドご提供: ダイブラ・ウインタス様  
データご提供: タキロンシーアイ様

# 測定例 (高分子)

## 活性化エネルギーの算出

サンプル	ポリプロピレン ペレット
測定条件	100°C、120°C、160°C、酸素、CLA-FS4

- 各温度条件下において酸素フロー下でサンプルを酸化促進し、1stピーク後に発光が安定したところの値 (Is) の平均値を算出
- Ln(Is)を縦軸、1/T(絶対温度)を横軸としてプロットし、近似曲線の式の傾きからEa(活性化エネルギー)を求める。



傾き (-8018.8) × 気体定数 = **66.7 kJ/mol**

複数の温度条件下でのCL測定によって、Eaの算出が可能である

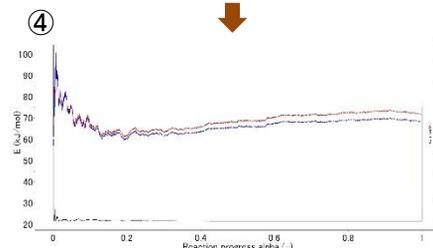
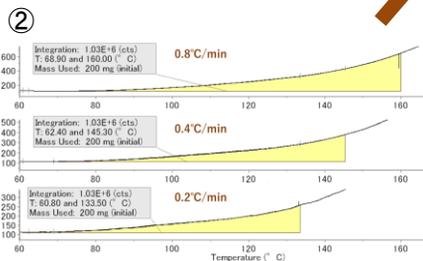
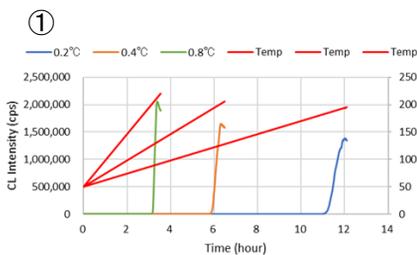
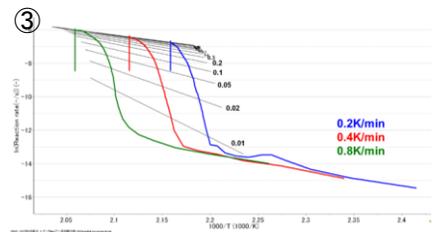
	100°C	120°C	140°C
1/T	0.0026	0.0025	0.0024
Is	191.62	239.12	331.73
Ln(Is)	3.00	4.21	5.08

サンプルご提供: 住友化学株 様

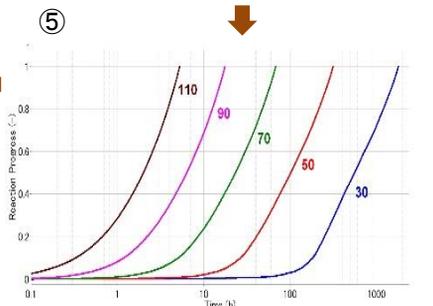
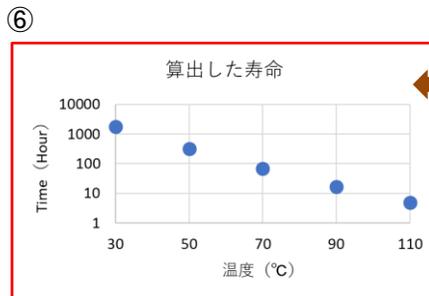
## 寿命予測

サンプル	ポリプロピレン ペレット
測定条件	50°C~250°C、酸素 0.2°C/min、0.4°C/min、0.8°C/min CLA-FS4
解析プログラム	AKTS社製Thermokinetics

反応速度論解析プログラム  
Friedman method(微分等価法)  
小澤法(積分等価法)を改良した方式



- CLデータ
- 発光量の経時積算値の経時変化グラフ  
経時積算値=反応進行度を表す。0.8°C/minの測定開始から160°C(融点以下)になった時点での積算発光量を反応終了点とする。この時点での reaction progress: 反応進行度を1とし、寿命とする。
- 各温度の逆数と反応速度の対数の関係グラフから  $\alpha$  (reaction progress) の  $\ln(d\alpha/dt)$  を求める。この傾きがEa(活性化エネルギー)となり、各  $\alpha$  のEaが求められる。
- 活性化エネルギー
- 一定温度(30、50、70、90、110°C)での寿命予測結果(縦軸: Reaction Progress、横軸: 時間)
- 寿命予測(棒グラフ)



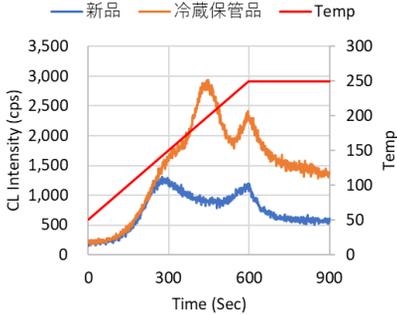
促進試験せず、複数回の昇温測定下CL測定によって寿命予測ができる可能性が示唆された

サンプルご提供: 住友化学株 様 解析ご協力: 株式会社パルメトリクス 様

# 測定例 (食品)

## 菜種油の測定(1)

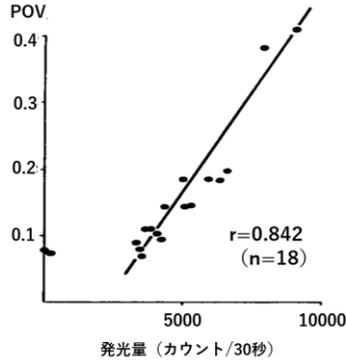
サンプル	菜種油 新品、2年間冷蔵保管品
測定条件	50°C-250°C、窒素、 CLA-FS4



2年間冷蔵保管品の方が新品に比較して発光量が高く、昇温測定によって複数の発光成分が認められた

## 菜種油の測定(2)

サンプル	菜種油 5g
測定条件	150°C、窒素、CLA-ID

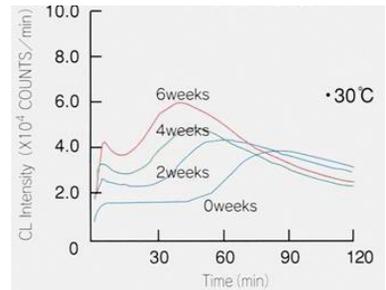


CL積算値とPOV値は高い相関を示した

R.Ushuki, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi32(1),74(1985)

## ビールの発光

サンプル	ビール 1.2ml
劣化条件	30°Cで6Wまで保管
測定条件	60°C、CLA-ID



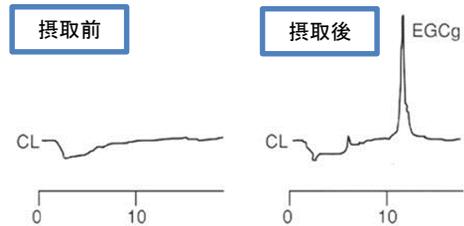
保管期間が長いほどCLは増加した

H.Kaneda et.al., J. Food Sci., 55(5), 1361-1364, 1990

## ヒト血中カテキンの測定

サンプル	血漿中のカテキン抽出物
移動相	Methanol-water (2:8, v/v, containing 0.1% phosphoric acid), 1.0ml/min
試薬	①8.0M acetaldehyde in 50mM phosphate buffer at pH 7.4, containing HRP108mg/L, 3.0ml/min ②8.8M H2O2, 1.0ml/min
測定条件	CLA-FL、HPLCシステム

EGCg摂取前後のヒト血漿中のEGCg発光ピーク検出

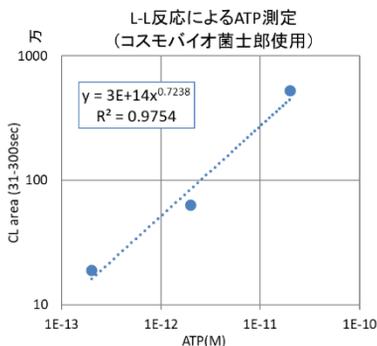


Nakagawa,K.and Miyazawa,T : Anal. Biochem., 248, 41-49, 1997

EGCg(エピガロカテキンガレート)カプセルを摂取60分後の血漿中にEGCgの発光ピークが検出された

## ATPの測定

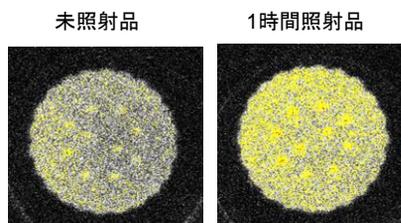
サンプル	コスモバイオ製APT試薬
測定条件	室温、空気、CLA-IDsp



1x10<sup>-13</sup>M程度までの発光が相関係数=0.97で良好な直線性が認められた。

## ビスケットの発光

サンプル	ビスケット 揚げ菓子
劣化条件	254nm照射0-1時間
測定条件	100°C、窒素、CLA-IMG

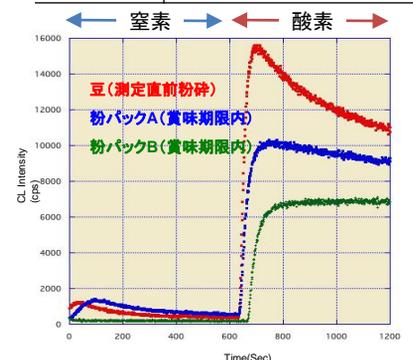


1時間の光照射で発光量が増大した

サンプルご提供:高知県立紙産業技術センター様

## コーヒーの測定

サンプル	コロンビア中煎り豆
測定条件	80°C、窒素→酸素、 CLA-FS4



粉碎直後の方が発光量が高く、味も香りも良好。保管時間経過と共に発光量は低下した

サンプルご提供:ラコエット様

## 血中のリン脂質過酸化物(PCOOH)の測定

サンプル	血漿中のカテキン抽出物
移動層	2-propanol-methanol-water(135:45:20, v/v/v)
試薬	1Lの50mMのホウ酸緩衝液にチトクロムC(10mg)とルミノール(2mg)を溶解
標品	L- $\alpha$ -phosphatidylcholine, $\beta$ -oleoyl- $\gamma$ -palmitoyl(C18:1,[cis]-9/C16:0, SIGMA)の光酸化物
測定条件	CLA-FL, HPLCシステム(カラム: SIL-NH2)

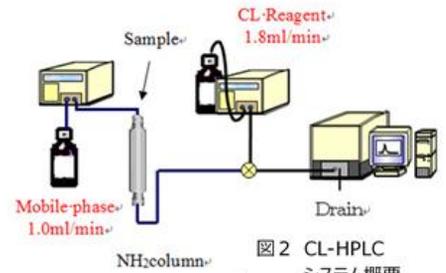
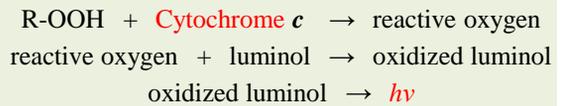
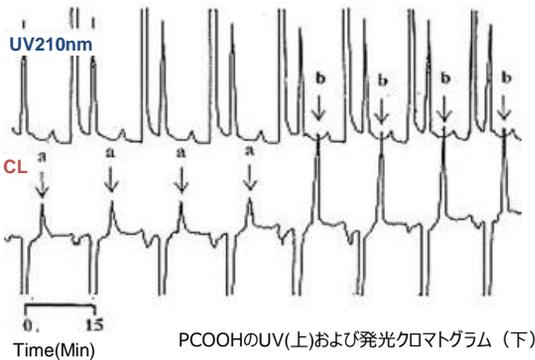


図2 CL-HPLCシステム概要

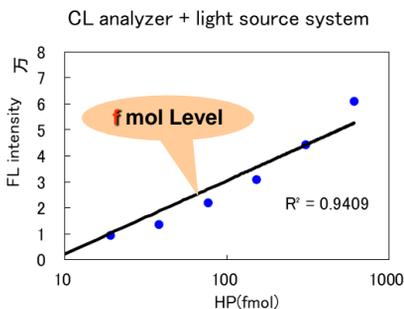
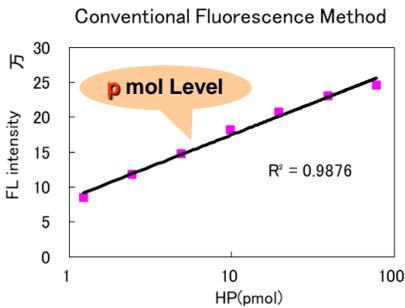


健康人a, bのCL-HPLCクロマトグラムを得た。  
PCOOH量はa(数百フェトモル) < b(数ピコモル)であり、再現性良く検出できた。ヒト血中の過酸化脂質は体内の酸化ストレスの指標となる

ご指導: 東北大学農学研究科 宮澤陽夫教授

## 超高感度蛍光測定

サンプル	ヘマトポルフィリン
測定条件	LD405nm+HP600nm 室温、空気、CLA-FS4

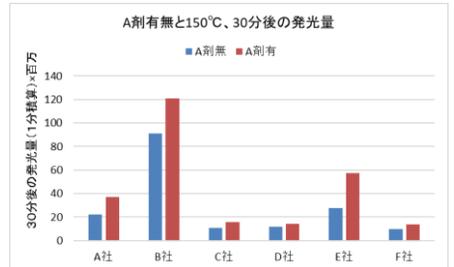
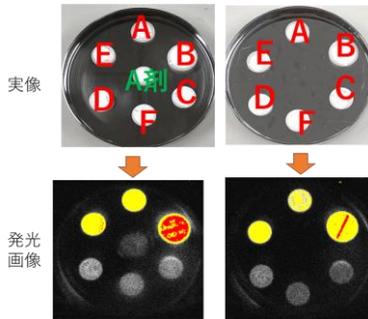


一般的な蛍光分光光度計に比べて本方法では約20fmolまで検量線を得ることができた。

## 錠剤の測定

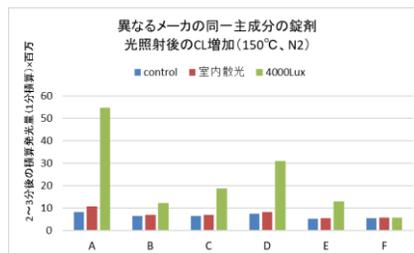
サンプル	同種類の錠剤
劣化条件	実験1 すべて新品 実験2 光劣化(室内散光1W, 4000Lux 2W)
測定条件	実験1 150°C、酸素、1min露光、感度255、CLA-IMG 実験2 150°C、窒素、1min露光、感度255、CLA-IMG

実験1 別成分の製剤(A剤)を中央に置いた場合と置かない場合



A剤有の方が発光量が高く酸化しやすい

実験2 光劣化の影響



同一主成分製剤であっても増加率に違いが見られた。

	Control	室内散光	4000Lux
A			
D			
E			
F			

# 装置仕様

品名	CLA-FS5	CLA-ID5
写真		
検出方式	シングルフォトンカウンティング法(単一光子計数法) 光電子増倍管(フォトマル)使用	
検出波長	300nm~650nm (中心波長420nm)	
冷却方式	1次冷却:ペルチェ素子 2次冷却:水冷	
測定項目	①発光輝度 (Count / Sec.) ②発光スペクトル (380nm~660nm/20nm分解能)	発光輝度 (Count / Sec.)
最少測定時間 (Gate Time)	0.1秒、1秒、10秒	
分光フィルター	15枚内蔵 (380nm~660nm:20nmごと)	なし
タッチパネル 表示項目	①発光量 ②試料室温度 ③試料室設定温度 ④Status ⑤GateTime⑥Alarm ⑦Detail ⑧試料室開閉状態 ⑨シャッター開閉状態	
通信機能	USBポート(1) 専用プログラム使用	
寸法・重量	523.5(W)x411.5(D)x547(H)mm 約60kg	310(W)x420(D)x524(H)mm 約35kg

# 試料室仕様

製品名・型名	加熱試料室 CLS-ST5	昇温試料室 CLS-SH2	攪拌試料室 CLS-MX5	フロー試料室 CLS-FL2
最大サンプル大きさ	Φ 50mm × 10mm(H)	Φ 20mm × 5mm(H)	Φ 50mm × 10mm(H)	内径φ0.5mm フローチューブ
加熱温度	室温~220℃	室温~350℃	室温~100℃	室温~50℃
付属機能	雰囲気置換	昇温機能 雰囲気置換	雰囲気置換 サンプル攪拌 試薬注入	注入2ポート ドレイン 1ポート
寸法・重量	 W221×D357×H121mm 約4kg	 W221×D357×H121mm 約4kg	 W221×D357×H121mm 約4kg	 W221×D357×H121mm 約2kg

# 装置仕様

品名	CLA-IMG4	CLA-SP3
写真		
検出方式	背面照射フレイムトランスファCCDカメラ	
検出波長	400~800nm(中心波長600nm)	
冷却方式	空冷	
有効画素数	1024×1024 ピクセル	1600×200 ピクセル
分解能	空間分解能 : 約 150 $\mu$ m × 150 $\mu$ m (オプション:約10 $\mu$ m)	波長分解能: 1nm
測定項目	発光画像 発光輝度(画像選択範囲内)	発光スペクトル測定
露光時間	30ms~120min	0.01~10,000sec
レンズ	25mm F0.95(Cマウント)	入射スリット幅:0.1/0.5/1.0mm
内蔵シャッター	メカニカルシャッター内蔵	なし
通信機能	IEEE1394b	USB
寸法・重量	310(W)×446(D)×775(H)mm 約30kg	310(W)×420(D)×524(H)mm 約35kg

## 試料室仕様

製品名・型名	レーザー試料室 GLS-LA1
最大サンプル大きさ	Φ50mm×10mm(H)
加熱温度	室温~100℃
レーザー光源波長	375nm or 405nm
レーザー出力と安定性	0.1~20mW 5~20mW時:±1% 0.1~5mW時:±5%
寸法・重量	 W221×D357×H121mm 約4kg

## 認定・受賞履歴

- 2006年 経済産業省「元気なモノ作り中小企業300社」認定
- 2009年 「みやぎ優れMONO」認定
- 2012年 「ものづくり日本大賞」東北経済産業局長賞 受賞
- 2014年 プラスチック成形加工学会 第1回技術進歩賞 受賞
- 2017年 経済産業省 「地域未来牽引企業」認定
- 2019年 川崎市「川崎ものづくりブランド」認定



2018年 JIS規格 公示  
K7351

「プラスチックに含まれる過酸化物の微弱発光の高感度測定方法」





<http://www.tei-c.com>

販売代理店

販売元

## ベルトールドジャパン株式会社

□ 東京本社

〒131-0046 東京都墨田区京島 2-8-12  
Tel : 03-6661-8064 Fax : 03-6661-8065

□ 大阪営業所

〒532-0011 大阪市淀川区西中島 3-11-10 新三宝ビル 2F  
Tel : 06-6195-8750 Fax : 06-6195-8760

<https://www.berthold-jp.com>

## 東北電子産業株式会社

ケミルミネッセンスアナライザーは弊社の登録商標です。

本 社 : 〒982-0841 宮城県仙台市太白区向山 2丁目 14-1 Tel: 022-266-1611 / Fax: 022-797-1614  
利府事業所 : 〒981-0134 宮城県宮城郡利府町しらかし台 6-6-6 Tel: 022-356-6111 / Fax: 022-356-6120  
東京支店 : 〒211-0004 神奈川県川崎市中原区新丸子東 2-897 ラポール新丸子 203号 Tel: 044-411-1263 / Fax: 044-411-1839  
京 都 ラボ : 〒600-8028 京都府下京区河原町通松原下る植松町 717 幸兵ビル 4-B

※本書記載事項は、改良等のため予告なく変更する場合がございますので、予めご了承下さい。  
※本書の内容の全部または一部を無断で転載する事は、禁止されています。

Oct. 2020. Vol.02\_has16 j