

全自動分取システムの開発(Ⅰ)

橋 本 勉
馬 場 行
松 崎 充

Automatic Preparative Liquid Chromatograph with a Built-in Micro-computer. (Part 1)

Tsutomu HASHIMOTO
Nobuyuki BAMBA
Mitsuru MATSUZAKI

A new type automatic preparative liquid chromatograph with a built-in micro-computer, the Toyo Soda HLC-827 series, is developed. This model gives users a full automatic control over fractionation of individual peaks, recycle of inseparable peaks, ejection of unnecessary peaks, and fraction collector operation.

This article describes new features of the model, theory of its operation, and effects of several parameters on its performance.

1. まえがき

液体クロマトグラフィは最近のエレクトロニクス、精密機械工学の発達による装置の開発、改良による高速化およびカラム充てん剤、充てん技術の発展による応用面拡大により、広く普及した。しかしながら LC の 1 つの問題点は LC が混合成分の分離に使われる装置であり、分離された成分が各々何であるか決定出来ない、いわゆる試料成分の同定が出来ない点にある。

すなわちガスクロマトグラフィにおける GC-MS に対応するものが無い現在、同定のためには容出成分を分取し、他の分析機器、例えば元素分析、IR、NMR、MS 等を用い、測定せざるを得ない。

それでは上述の IR、NMR 等による構造決定を行なうためにはどの程度の試料量を必要とするかが問題となる。これらすべての機器を使うとすれば、一般に 50mg 以上の量が必要である。このためには大口径カラムの使用が必要になるがここで問題となるのは、ソフトとして充分な処理量を得るにはどの程度の口径のカラムが必要か、口径を大きくした時、カラム効率は低下しないか、などがあり、ハードとしても高耐圧、高流量ポンプ、高流量に耐える検出器フローセルなどの配慮を必要とする。東洋曹達では、この様な要求に応じた分取型高速 LC (HLC-807) を 1974 年から販売開始し、現在多くの分析化学者、有機合成化学者らに使用されている。

しかしながら、現在市販されている分取用 LC はトラ

ップ操作が手動であり、測定者に多大の労力を強要する点に問題があった。

今回、新しく開発した全自動分取 LC システムは、大口径カラムと、マイクロコンピュータを用い、分析に必要な試料を分取する工程をすべて自動化することを意図したものである。すなわち、同一試料のくり返し注入、必要なピークの分取、分離不完全ピークのリサイクル、不要なピークの排斥、フラクションコレクタの位置制御など分取工程に必要な制御を自動的に行なうもので、これらの制御動作は、1 回の予備実験によりコントローラにパラメータを指定してやることによって行なわれる。

コントローラは単に時間による制御動作の指定が行なえるだけでなく、ピークの検出を行ない、ピーク毎の処理指定が出来る。またコントローラは制御のみを行なうのではなく、ディジタル機能をもっているため、試料ピークの始点、頂点、面積などのピーク情報の打出しが行なえるため、分取制御に必要な各種パラメータの把握が容易に行なえる。

本報告は、主として装置の原理、構成についてのべ、ソフト面の理論ならびに得られた結果については、次回(全自動分取装置の開発(II)) でのべる。

2. 全自動分取装置 (HLC-827 形) 装置とその動作原理の概要

HLC-827 装置は、すでに販売中の HLC-807 分取装置とほぼ同様であり、その主要部分は、一定流速かつ高

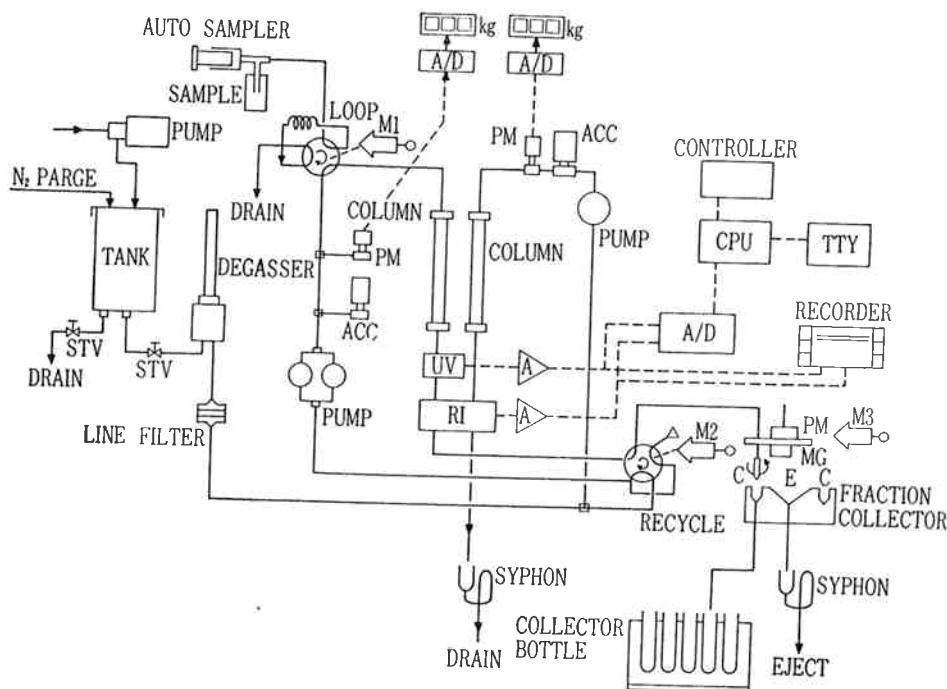


Fig. 1 Schematic diagram of the HLC-827

流量で溶媒を送液し続ける定量ポンプを含む送液系、外径1インチ、長さ2フィートの大口径カラムを収納するカラム槽、カラムによって分離された試料の濃度を溶媒との屈折率の差とし検出する示差屈折計、同様に紫外線吸収により濃度を検出する紫外分光器、分離不完全なピークを同一カラムに送液ポンプを通じて繰り返し循環させ分離するリサイクル流路、溶出量を報知するため溶出曲線上に一定溶出量ごとにパルス信号を送り同時記録させるマーカ系、検出器をはじめ、流量、圧力等のモニタのエレクトロニクスを含む電気系などである。

HLC-827 が HLC-807 と異なる点は、リサイクル流路の安定化のためにレファレンス側に送液系を追加したこと、同一試料のくり返し注入が可能なようにオートサンプラーを、必要ピークの分取を行ない、分取した純粋成分をそれぞれ分取容器に収納するフラクションコレクタ、さらにこれら機能部品の制御を行ない、必要な数値をプリントアウトさせるためのマイクロコンピュータを用いたコントローラを開発したことである。

Fig. 1 は東洋曹達、全自動分取装置 HLC-827 の構成概要を示す図である。また **Fig. 2** にその外観写真を示す。

[1] 送液系

送液系の主要部分は、溶媒タンク、溶媒監視ゲージ、脱ガス器、溶媒吸上ポンプ、制御定量小形ポンプ、アクチュエータ、フィルタ、リリーフ安全装置つきディジタル

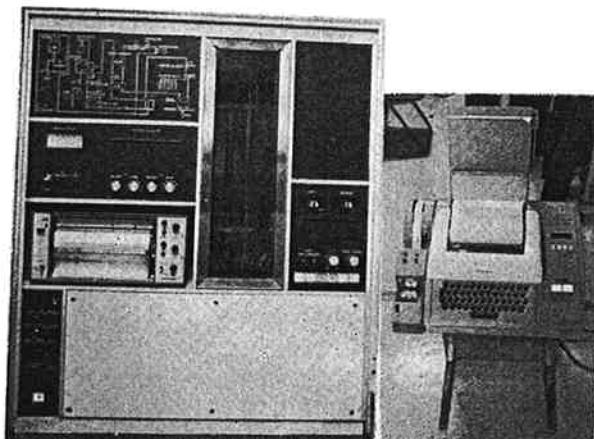


Fig. 2 General view of automatic preparative liquid chromatography HLC-827

ル表示圧力モニタなどである。

(1) 溶媒タンク

装置を運転するに必要な溶媒約 20ℓ を収容でき、耐蝕性を考慮しステンレスで作られている。溶媒は外部から溶媒補給ポンプにより自動的に補給される。

(2) 溶媒監視ゲージ

溶媒タンク中の溶媒量を示すガラス管で脱ガス器から直接上方に出ている。

(3) 脱ガス器

この部分は、溶媒に溶解しているガスを昇温することにより除去するもので、温調器により 40~60°C に設定

される。

(4) 制御定量ポンプ

送液ポンプにはレファレンスカラム用とサンプルカラム用とがある。いずれのポンプもプランジャ往復ポンプを使用し、その駆動はプランジャ軸と直角な軸のまわりに回転する偏心カムでプランジャ末端のフォロディスクを押して吐出ストロークを行ない、スプリングで吸入ストロークを行なう方式である。流量調整は、ディスクの帰りを制限することによって行なう。

レファレンス側ポンプは、通常内径3/8インチ長さ2フィートのカラムを用いるため、流量0.5~4.5mℓ/min耐圧150kg/cm²程度が必要であり、一方サンプル側ポンプは大口径カラムを用いるため、流量10mℓ/min耐圧100kg/cm²程度が必要となる。

本装置の場合は吐出精度、耐久性に定評のあるミルトソロイ社の制御容量ポンプのうち、リファレンス側は単動、サンプル側は2連動ポンプを用いた。

(5) フィルタ

ポンプの吸入側に設けたステンレス焼結フィルタで溶媒のろ過に用いる。

(6) 圧力モニタ

ストレインゲージを用いた電気式圧力計で圧力の表示は3桁のデジタル表示とした。またカラムや配管のつまりなどによる異常圧力が発生した場合は、あらかじめ設定されたリリーフ圧になると警報を発生し、ポンプが停止する様にした。

[2] アキュムレータ

使用するポンプがプランジャ往復運動であるため必然的に脈動を生じる。この脈動を吸収し平滑な送液を得るためにアキュムレータを使用する。構造はベローを内蔵し、ベロー内にバネ定数の異なるスプリングを設け、液圧に応じ外部から最適定数が選べるようになっている。本器の構造を Fig. 3 に示す。

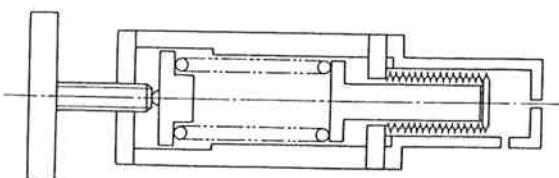


Fig. 3 Structure of bellow type accumulator

[3] リサイクル流路系

性質の類似した成分、たとえば異性体の分離や分子サイズの似かよった試料の GPC 分析などにおいては、特に高い理論段数をもつ大口径カラムが必要とされる。

この場合、カラムの長さを増加させてゆく方法もあるが、充てん剤が高価なためあまり良い方法ではない。そこで1本のカラム内をくり返し通過させる事によって、長いカラムを用いたと同様な効果を生ぜしめるリサイクル分析法が有効になる。

リサイクル分析法は2つに大別され、その1つは、当社の HLC-807 に採用している方法で、小容量プランジャーとポンプを介してカラムから流出する試料をキャリヤ液と共に再びカラムに送り込む様に構成したものである。この方法は簡便であるが、小口径カラムを用いた場合はポンプやアキュムレータ等による流路系死容積の影響による不要な広がりが大きく、装置上工夫を必要とする。

他の方法は Alternating pumping 法と呼ばれ、2本のカラムに交互に試料をリサイクルさせる方法で、試料がポンプ系を通らないため死容積が少なくピークの広がりは小さい。しかしながら、検出器が2系列必要になると、フローセルに高耐圧のものが要求される。また検出器が屈折計の場合は、フローセル内の圧力変化によるペースラインの変動がはげしいなどの欠点を有する¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

本報告は前者の方法を用い、分離不完全なピークのリサイクルはコントローラの指示によりリサイクルバルブを駆動させることによって行なった。

リサイクル流路は Fig. 1 の構成図でわかる様に簡単であるが、UV や RI 検出器のセルボリュームによる死容積の減少、検出器からリサイクルバルブ間の配管による死容積、さらにはリサイクルバルブからポンプ間の死容積の減少など装置面に工夫をこらした。

リサイクルによるピークの広がり、理論段数、分離能リテンションタイム、ピーク面積の再現性等について検討した結果の詳細は次報で報告するが良い結果が得られた。

[4] オートサンプラ

分取装置に必要なオートサンプラは同一試料のくり返し注入である。このため安価でかつ動作が確実に行なえること、注入プロセス回数が任意に選定出来ることから試料容器が自由に変更できるシリンドラタイプの注入器を

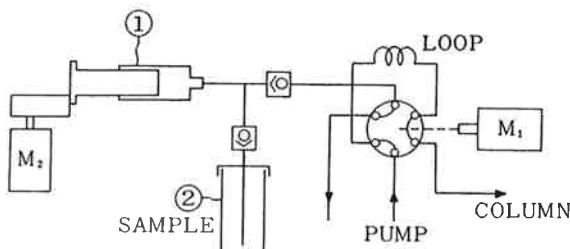


Fig. 4 Schematic diagram of the auto sampler

用いた。**Fig. 4** に概略構成図を示す。

ここで①はシリジン形分注器であり、コントローラの指令に従いモータを回転し、モータに取付けられたカムによって試料②を吸引しサンプルループ内へチャージする。

サンプルループは通常容量 $3,000\mu\ell$ で、モータ駆動による6方バルブに取付けられており、コントローラの指令によりロータを回転し試料を送液流路内に注入する仕組みとなっている。

サンプルバルブで問題となるのは、耐圧性の他に切替え速度があり、0.5秒以上の場合は、検出器フローセル内の流れを阻外し、ベースライン上にスパイク状のノイズを出すことがあり注意が必要である。

[5] フラクションコレクタ

一般にフラクションコレクタは製薬、食品、化学工場での調整用機器や、カラムクロマトにおける試料の分取などに用いられており既に多様なものが市販されているが、本装置に要求されるフラクションコレクタにおいては、フラクション容器の容量が自由に選択できる必要があり、さらにはフラクション容器の位置へ迅速に移動が可能であることが必須の条件となる。

市販の角形重量式フラクションコレクタを例にとるとこの種の用途には不向きであり、またフラクション容器が回転する方式においては、容器の密封が難しく、さらには駆動部の機構が複雑であり高価であると同時に指定されたフラクション容器の位置へ迅速な移動が出来ないなどの欠点があった。

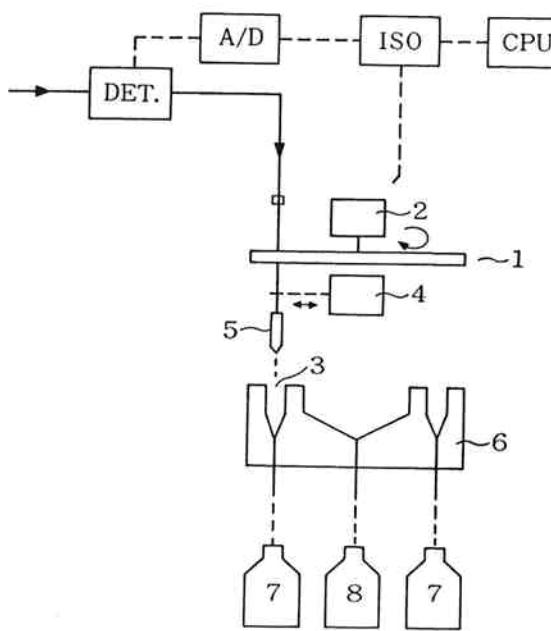


Fig. 5 Schematic diagram of the fraction collector

本器はこれらの欠点を補い、その上構造が簡単でコントローラからの指令により分取、排除の切替えが迅速に行なえ、かつフラクション容器の交換が容易なものとして**Fig. 5**に示すようなものを用いた。

図より明らかな様に、コントローラからの指令により検出器を通過した容出液はテフロンチューブにより接続口に配管される、①は回転円板であり②のステッピングモータにより指定されたコレクタ容器受け皿③の上部へ回転する、④はマグネットで分取指定の場合はマグネットが動作せずコレクタ容器側に注入口⑤が位置しており排除指令の場合はマグネットが動作し排除側へ注入口を移動するために用いられる。

注入口下部には貫通穴のあいた分取口と円錐形にあいた排除口とをもつ受け皿⑥があり分取口のそれぞれ出口からはテフロンチューブにより各々定められた⑦の密閉式フラクション容器に配管され、一方廃液は⑧の廃液容器に同様配管される。

[6] 検出器

Fig. 1において、サンプルカラムを出た液は紫外分光器(UV モニタ)、示差屈折計(RI モニタ)の2つの検出器を通り溶質の濃度を紫外吸収、屈折率の変化として取り出し A/D コンバータを経てコントローラ内の CPU に取り込まれる。

(1) UV検出器

単波長の紫外外部流動比色計の一般的なことはすでにいくつかの報文により詳しく述べられている。⁵⁾⁶⁾⁷⁾

Fig. 6 は本器の構成図であり上部が検出器、下部が制御部となっている。検出部は低圧水銀灯を光源に用い、254nm の輝線スペクトルのみを UV フィルタと特殊な蛍光体を塗布した蛍光板により取り出している。試料セルは Z 形のフローセルで分取装置に用いる場合は試料濃度が高いためフローセルの光路長を 1~3mm と通常の分析用流動比色計より短かくし、セル内でのオーバロー

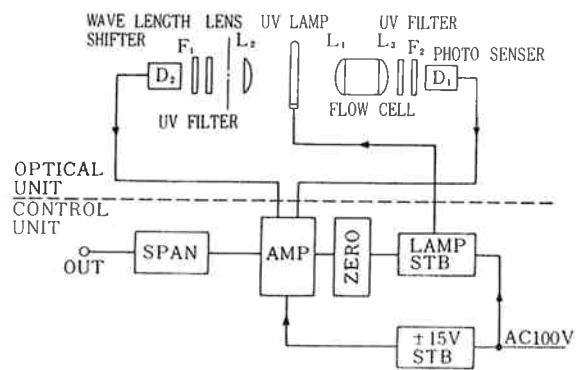


Fig. 6 Schematic diagram of the UV photometer

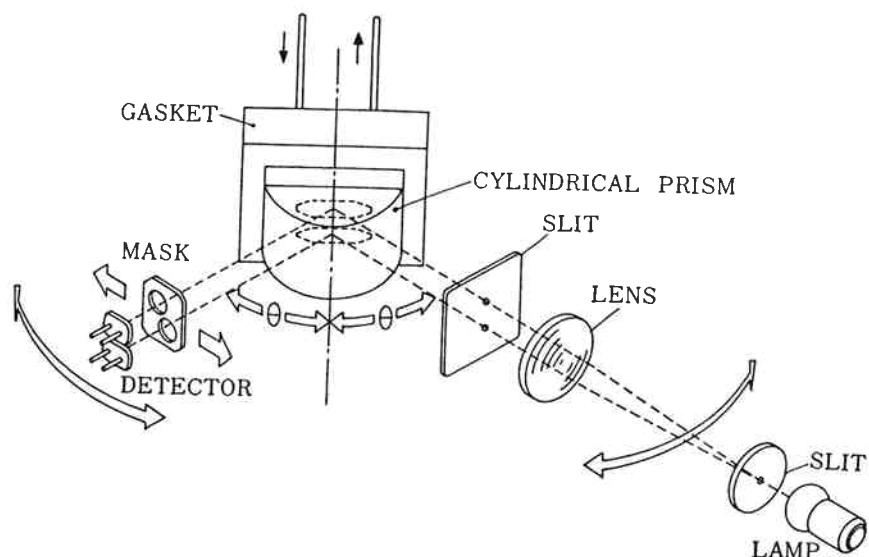


Fig. 7 Schematic diagram of the RI monitor

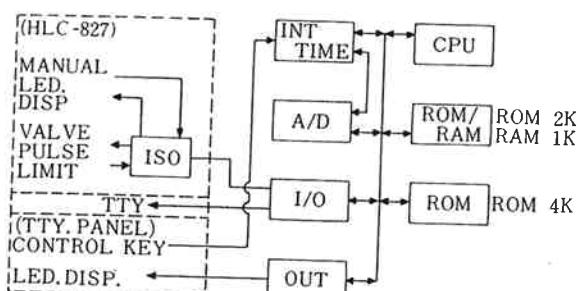


Fig. 8 Schematic diagram of the HLC-827 controller

ド効果を減少させている。

(2) RI 検出器

RI 検出器は、溶媒中に含まれる溶質の濃度を溶媒と溶質の屈折率差にもとづいて測定するものである。

一般にこの種の濃度計では屈折率差にもとづく光線の偏角を測定する、いわゆるブライス型濃度計と反射光線のエネルギー変化を屈折率差として検出する、いわゆるフレネル反射型濃度計とが実用化されており、原理、構成についてはすでに多くの報文がある。⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾

本装置は、フローセルの死容積の小さいことがリサイクル分析の方法より要求されるため、比較的小容量フローセルの作成し易いフレネル型を採用した。Fig. 7 に本器の構成を示す。

3. HLC-827 のコントローラの概要

HLC-827 のコントローラは自動分取装置の分取工程の制御と試料ピークのリテンションタイム、面積等のデータ処理を行なうという 2 つの機能を有している。すな

わち前者の制御は、同一試料のくり返し注入、必要なピークの分取、分離不完全ピークのリサイクル、不要なピークの排斥、フラクションコレクタの位置制御など分取工程に必要な制御を自動的に行なうものであり、後者はピーク位置の判定すなわちリテンションタイムの測定と、ピークスタートを検出し積分開始点を見つけ、また終了すべき点を見出し、さらにスムージング、ベースライン補正を行なったうえ面積を算出するという、いわゆるデータ処理を行なうものである。本器の概略構成は Fig. 8 に示すように主として、アナログデジタル変換器、マイクロプロセッサ、半導体メモリ、入出力モジュール、さらにパルプ駆動コントロールインターフェース、テレタイプ等で構成されている。

この構成はマイクロコンピュータにテレタイプを付加し、パネルを必要最少限に機能縮少したものであるといえ、プリントフォマットが自由に設計できる、TTY のテープリーダが使用出来るのでデータエントリが容易である、システムチェック、故障診断プログラム等が使用出来るのでメンテナンスが容易である。将来の仕様変更に対し有利であり、他の製品への応用が出来るなど拡張性の点でもすぐれている。

[1] 分取コントローラハードウェアの構成と仕様

(1) ゲイン切換回路A/Dコンバータ

この基板は検出器からのアナログ入力信号 0~200mV をゲイン切換回路により 0~25mV, 0~50mV, 0~100mV, 0~200mV の 4 段階に切換え 0~2V の信号にスケーリングを行なった後、積分型 A/D コンバータにより 12bit のディジタル信号に変換するもので、変換速度は

5m sec である。構成の概略を Fig. 9 に示す。

(2) CPUモジュール

インテル 8080 を用いたデータ語表 8bit のモジュールで構成される。

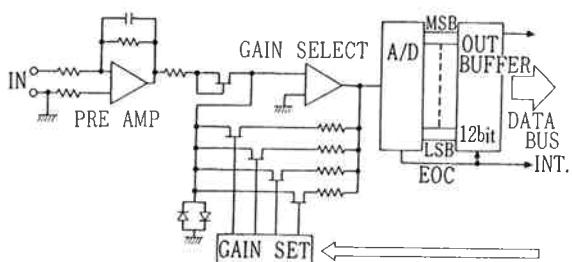


Fig. 9 Schematic diagram of the A/D converter

命令語長 : 8, 16, 24bit, 命令数 : 74, 実行時間 : 2~
9μsec, メモリアドレッシング : 64K Byte, I/O 拡張機能 : 8 bit × 256 入出力ポート

(3) INT/TIME モジュール

このモジュールは割込制御とタイマなどを実装したボードである。割込コントロールはソフトウェアで行なうことができ、割込みレベルは 8 レベルとなっている。またタイマ部は 1 レベルのタイマ割込みレベルをもち、タイマクロックはスイッチ可変の 0.5μ~1024μsec, タイマ設定値はソフトウェア可変の 1ms~4096sec となっている。

(4) PROM/RAM モジュール

この基板には、プログラム記憶用の PROM 2K バイト、データの一時記憶用の RAM 1K バイトを実装することが出来る。メモリ拡張は 4K バイト単位で最大 65K

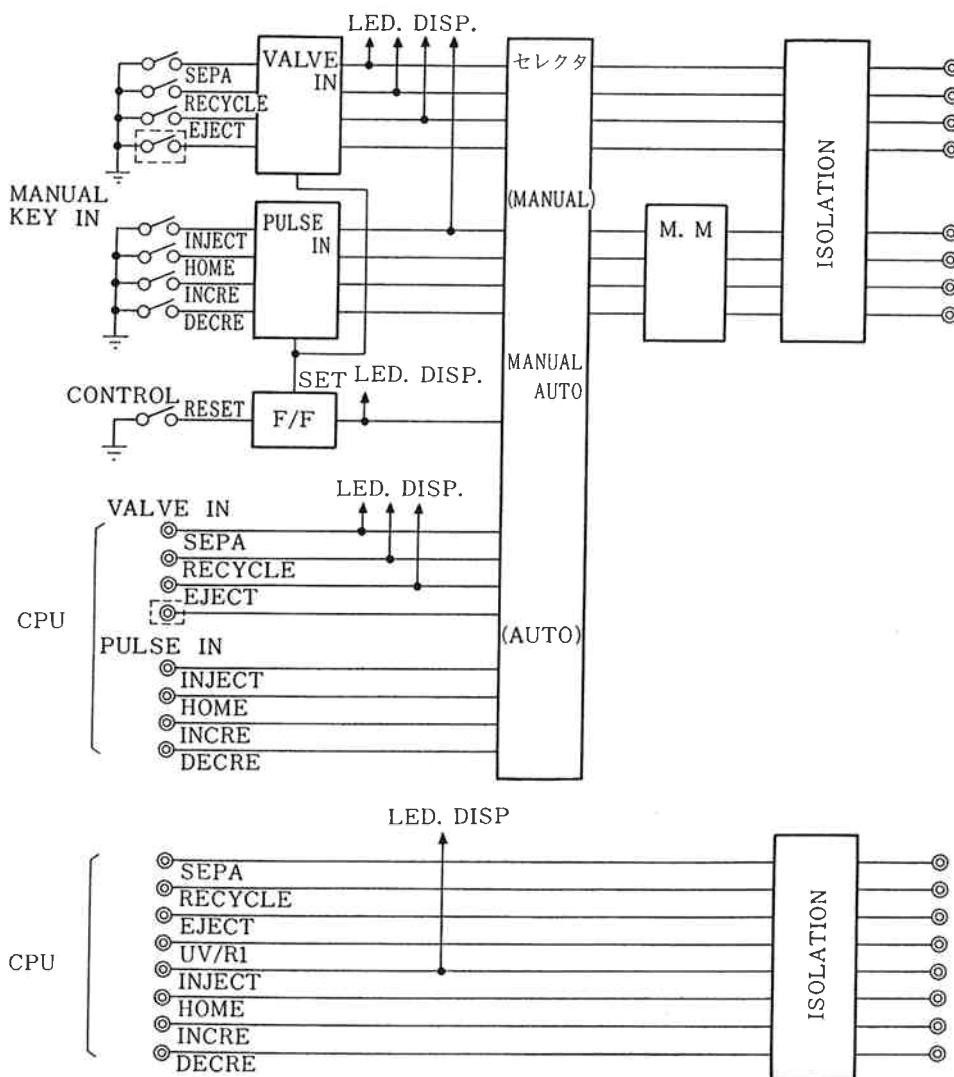


Fig. 10 Interface of valve drive controller (ISO)

バイトまで拡張できる。

(5) I/O モジュール

ディジタル入出力用として用いるもので、テレタイプライタ、テープパンチ、テープリーダ、キーボード、接点入出力用に用いる。分取装置の各バルブ、コレクタなどの制御はこのモジコールとあとでのべるバルブ駆動コントロールインターフェース(ISO)によって行なう。

ポート数は入出力とも 1 ポート : 8bit でそれぞれ 4 ポートを有している。

(6) OUTモジュール

デジタル入出力のモジュールであり、出力数により I/O ボードと選択して使用する。本器の場合はテレタイプに表示パネルを追加し使い易くなっている。このパネルボードに使用している。ポート数は入力 1 ポート、出力 8 ポートを有している。

(7) ISO

バルブ駆動コントロールインターフェースであり、装置側と CPU とのインターフェースとして KEY SW により AUTO 出力と MANUAL 出力との切換えを行なう。インターフェースの概要を Fig. 10 に示す。

〔2〕 コントローラのパネル機能

分取コントローラの操作性、メンテナンスの配慮から STATUS, DISPLAY 等のパネル機能はテレタイプライタの一部を改良し取付け、COLLECTOR KEY と手動で必要なバルブ操作ができるための MANUAL KEY, さらに動作状態の表示などは本体装置側にパネルを設けた。

(1) STATUS

STATUS には WAIT, READY, RUN, ERROR, の 4 つの状態がある。JOB initiation 状態における WAIT

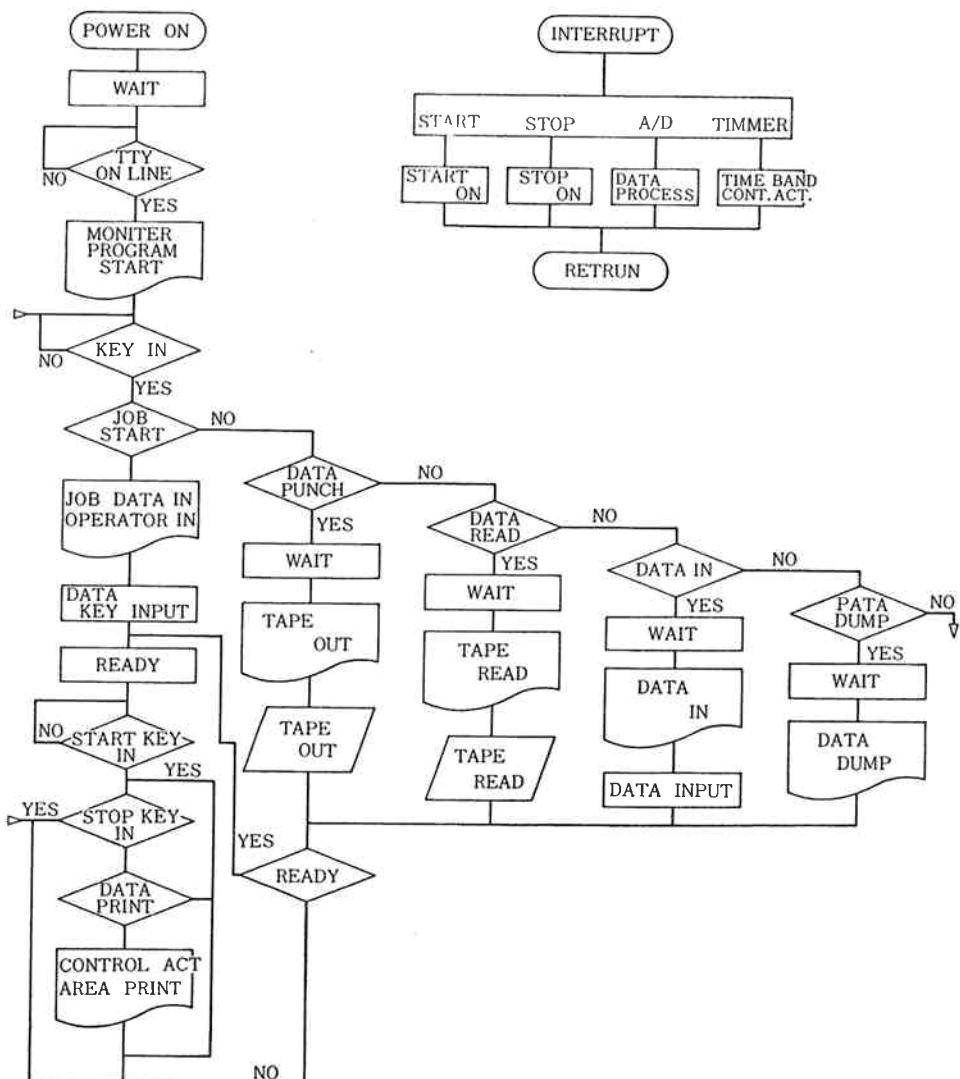


Fig. 11 JOB initiation monitor program main routine

と READY については Fig. 11 のメインルーチンプログラムを参照されたい。

また RUN は READY 状態で START KEY が押されると AUTO での運転が開始されることを示し, ERROR は AUTO 運転中何らかのエラーが有ったことを表示する。

(2) DISPLAY (MONITOR)

測定中の状態を監視するために設けたもので 6 桁の表示装置に、通常は試料を注入してからの経過時間を時、分、秒で表示し、DISPLAY スイッチを押すと、検出器からの出力信号を 0~200mV にスケーリングし表示したり、とくにピーク判定に有利な様に A/D 入力信号の 1 次微分値の変化を表示したりすることが可能である。

(3) COLLECTOR

フラクションコレクタを動作させるためのもので、HOME, INCREMENT, DECREMENT の 3 つのキーがある。HOME キーを押せば AUTO 運転とは無関係にコレクタはホームポジションに設定される。INCREMENT キーは押す毎にコレクタを 1 ポジションずつ進め、DECREMENT キーは押す毎に 1 ポジションずつ帰る。

(4) MANUAL CONTROL

装置をメンテナンスの都合上手動で動かしたい時や分析用として動かしたい時など各バルブが単独に AUTO 運転とは無関係に操作できることが望ましい。

このため測定操作に必要な試料注入 (INJECT), 試料の排除 (EJECT), 分離不完全ピークのリサイクル分析 (RECYCLE), 必要ピークの分取 (SEPARATE), の 4 つが手動で行なえるようにした。

〔3〕 コントローラのソフトウェア

コントローラのソフトウェアはデータ処理と制御シーケンスの 2 つに大別される。データ処理には波形処理、ベースライン補正、面積計算等が含まれ、ピーク検出制御に必要な各種のパラメータは 1 回の予備実験によって得られた結果よりピークパラメータ入力として取り込まれる。

また制御シーケンスはフラクションコレクタやリサイクルバルブ、オートサンプラ等の制御を行なうもので、タイムバンドデータとコントロールアクションデータを入力することによって行なわれる。

(1) データ処理

HLC-827 検出器からの信号を CPU クロックによりサンプリングを行ない A/D コンバータによりディジタル化される。この生データの、ノイズ除去のためパルス状ノイズに対してはスパイクキラーを、高周波ノイズに対

してはサンプルピッチ内での単純平均を行ないノイズ除去を行なうソフトを有している。

ディジタルフィルトを行なった値からピークスタート、ピークトップ、ピークエンドの検出を一次微分を用いて行なう。ピーク面積はベースライン補正を行なったうえ指定された区間、各ピーク毎に積分を行ない打出される。

以下に JOB initiation 時に与えられたピークの検出、制御用パラメータについて述べる。

1) データ読み込み不要区間(T MIN)

サンプル注入後 T MIN (分) はピークの検出は行なわない。

2) ピークスタート感度 (E START)

ピークスタート検出感度であり一次微分値が連続してある回数等しいか大きくなる時ピークスタートとする。

3) ピークスタート条件満足回数 (S COT)

ピークの立上がり判定条件の満足回数

4) ピークエンド感度 (E END)

ピークエンドの検出は大きく 2 つに分けられる。

その 1 つはベースラインエンドであり一次微分値の絶対値がある回数連続して等しいか小となりピーク頂点と現在の値との比が H RATE に等しいか大きいときベースラインエンドとする。

ピーク頂点検出以後ベースラインエンドとならない場合は谷間の検出を行なう。これは一次微分値が連続して 3 回負から正に変化した時仮の谷間とし、一次微分値が E START より連続して S COT 回大となれば新しいピークの立上がりとし、前ピーク谷間エンドと判定する。

5) ピークエンド条件満足回数 (E COT)

ピークエンド判定条件の満足回数

6) ピーク比 (H RATE)

ピークエンドを判定するため補助的なパラメータとして使用する。

7) 遅れ補償時間 (LAG TM)

カラムを出た液はまず UV モニタに入り、次いで RI モニタに入る。またモニタからリサイクル、フラクションコレクタ間にも配管による容量がありこれら接続間での検出遅れやバルブの切替えタイミングを補償するため設けられたもので、AUTO START キーを押した時 Digital input Read を行ない UV, RI 検出器のどちらを使用するかの判別を行ない LAG TIME の計算を行ない補償を行なわせる。

8) プロセスカウント

同一分取工程の処理回数を決めるもので、実際的にはオートサンプラの試料ビン容量、フラクション容器の容量、さらには分取したい量などによって、くり返し注入

の回数を決める。

(2) 制御シーケンス

制御シーケンスはピークの検出等の波形処理情報と分取したい目的ピークをどの様な形でフラクション容器へ入れるか、分離不完全なピークについてはリサイクルを行なうかなど制御に必要な各種のパラメータをデータとして入力してやることによりシーケンスが成り立つようになっている。

入力パラメータとしてはタイムバンドデータ入力とコントロールアクション入力の2つがあり以下に各々のパ

ラメータについて説明する。

1) タイムバンドデータ入力

タイムバンド入力には一試料の測定区間を最大16まで区分けし、区間中のサンプリングピッチとオペレーションコードを決定するためのデータである。

タイムバンドは分、秒で6桁で打込み、オペレーションコードはタイムバンド内の処理を行なうもので0~5の数字は 0 : CONTROL ACTION, 1 : SEPARATE, 2 : RECYCLE, 3 : EJECT, 4 : INJECT, 5 : STOP の処理を現わしている。

ENT DATE	:76 04 20
76 04 20	
ENT OFFST,ST,SCT,END,ECT,RTIO,DLAY,PS	
17 40 3 20 3 10 10 1	
ENT NO,T.BD,S.PH,OP	
1 19.0 10 3	0017
2 28.30 10 2	0040
3 37.0 18 0	0003
4 40.0 12 3	0020
5 51.0 12 2	0003
6 59.0 10 0	0010
7 61.0 14 3	0010
8 71.0 14 2	0001
9 80.0 10 0	
10 81.30 16 3	01 0019.00 10 3
11 86.0 16 0	02 0028.30 10 2
12 100.0 10 0	03 0037.00 18 0
13 101.0 10 3	04 0040.00 12 3
14 102.0 10 5	05 0051.00 12 2
15 0.0	06 0059.00 10 0
ENT NO,C1,T1,T2,C2	07 0061.00 14 3
1 1 999 999 3	08 0071.00 14 2
2 1 999 999 3	09 0080.00 10 0
3 1 999 999 3	10 0081.30 16 3
4 1 999 999 3	11 0086.00 16 0
5 1 999 999 3	12 0100.00 10 0
6 1 999 999 3	13 0101.00 10 3
7 1 999 999 3	14 0102.00 10 5
8 1 999 999 3	
9 1 999 999 3	01 1 0999 0999 3
10 1 999 999 3	02 1 0999 0999 3
11 1 999 999 3	03 1 0999 0999 3
12 1 999 999 5	04 1 0999 0999 3
13 0	05 1 0999 0999 3
	06 1 0999 0999 3
	07 1 0999 0999 3
	08 1 0999 0999 3
	09 1 0999 0999 3
	10 1 0999 0999 3
	11 1 0999 0999 3
	12 1 0999 0999 5

Fig. 12 Printerformat of parameter

:G-1800
 :01 0019.52 PS =R
 01 0023.24 PT =R
 01 0023.56 VE =R 008470410
 02 0024.46 VS =R
 02 0025.04 PT =R
 02 0025.44 VE =R 002137930
 03 0025.47 VS =R
 03 0026.13 PT =R
 03 0027.08 VE =R 001504870
 04 0027.11 VS =R
 04 0027.50 PT =R
 05 0029.57 -S =C
 05 0031.08 -S =C 000022410
 06 0033.01 -S =C
 06 0034.09 -S =C 000017640
 07 0040.17 PS =R
 07 0045.21 PT =R
 07 0045.52 VE =R 005523600
 08 0045.56 VS =R
 08 0046.29 PT =R
 08 0047.12 VE =R 002367192
 09 0047.16 VS =R
 09 0047.53 PT =R
 09 0048.47 VE =R 002363652
 10 0048.51 VS =R
 10 0049.36 PT =R
 10 0050.45 VE =R 002071260
 11 0050.48 VS =R
 11 0051.02 -S =C
 11 0053.20 -S =C 000796970
 12 0053.53 -S =C
 12 0056.12 -S =C 000498870
 13 0060.54 PS =E
 13 0066.20 PT =R
 13 0066.53 VE =R 003183082
 14 0066.57 VS =R
 14 0067.44 PT =R
 14 0068.33 VE =R 001893612

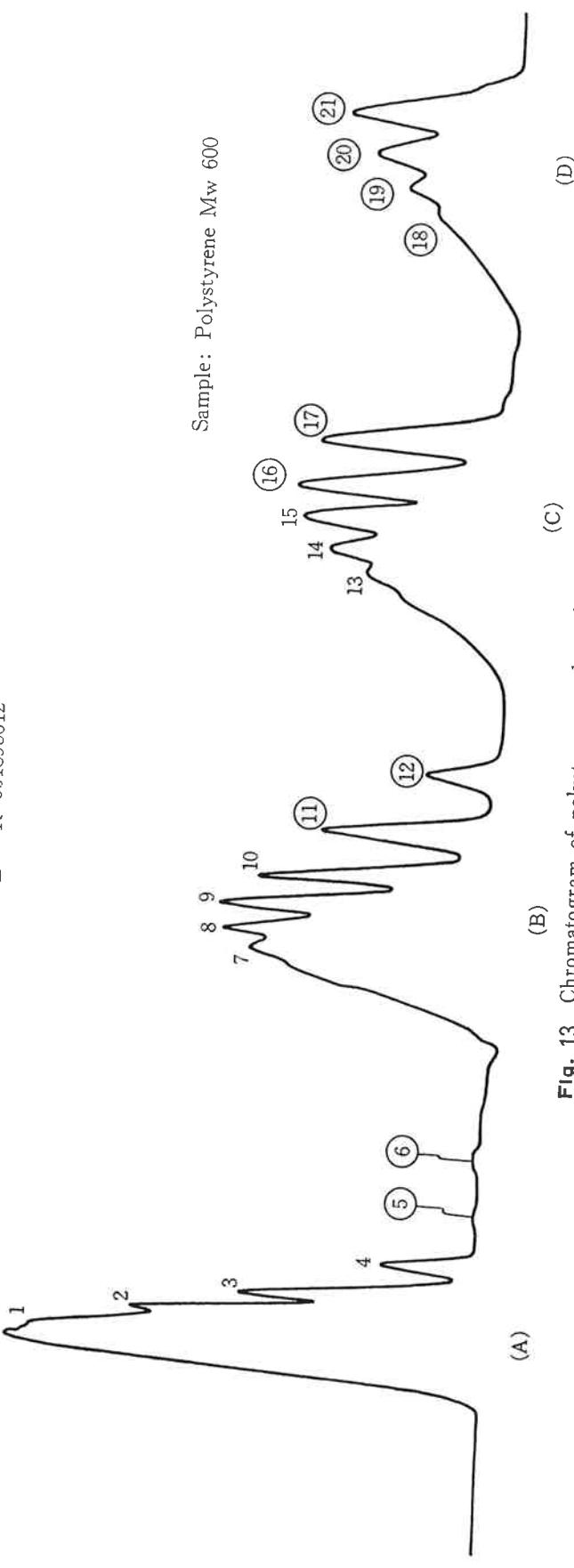


Fig. 13 Chromatogram of polystyrene and result of fraction

2) コントロールアクションデータ入力

コントロールアクションデータ入力には、コントロールアクション C_1, C_2 , タイムバンド T_1, T_2 の4つがある。

この4つのパラメータによりクロマトピークのどこからどこまでを分取するかを決定出来るようになっている。 C_1 コードは SEPARATE, RECYCLE, EJECT, の3つがあり、 C_2 コードは RECYCLE, EJECT, INJECT STOP の4コードを有している。

同一試料の分取を引き続きプロセス回数だけくり返し行なう場合はピーク NO の最後の C_2 指定を INJECT に測定終了の場合は STOP と指定してやればよい。

またタイムバンドコード T_1 はリテンションタイムより T_1 区間 C_1 の動作が及ぶ時間(SEC)であり、999 と指定すればピークエンドまで、分取を行なう。

また T_2 は T_1 時間以後 EJECT. コントロールアクションを行なう時間幅で T_1 を指定し T_2 が999の場合にはピークエンドまでは EJECT, T_1 が999で T_2 指定の場合は次回ピークスタートから T_2 区間は EJECT するようになっている。

4. 結果と考察

本装置は先にものべたように1回の予備実験によって得られた各種のパラメータを指定してやることにより、以後すべての分取工程に必要な動作をくり返し行ない、必要な成分を採取することができる。

Fig. 12 は1回の予備実験によって得られたパラメータを打込んだ場合のプリントフォマット例である。

ENT, OFFST, ST, SCT, END, ECT, RTIO DLAY, PS は3-[3]-(1) 頂のパラメータである。

ENT NO, T・BD, S・PH, OP はタイムバンドデータ入力で3-[3]-(2) 頂の1) のべたパラメータである。NO. 15 で0.0と打込んでタイムデータは入力END とする。

ENT NO, C_1 , T_1 , T_2 , C_2 はコントロールアクションデータ入力で T_1, T_2 は秒単位であり、999以上で T_1, T_2 が無指定となる。

Fig. 12 の右側には測定の前に必要なパラメータをプリンタにて打出したものである。

Fig. 13 は本装置を用いた測定例であり、充てん剤は当社の分取用カラム G2000H6G を用い、溶媒クロロホルム、試料は Pressure Chemical 社製標準ポリスチレン MW 600 のものをリサイクル分析により分離し、分離が十分に行なわれたものから順に分取を行なったものである。

クロマトグラム(B)は(A)のクロマトグラムのピーク4が出終るまでリサイクルされたものであり、最初分離が不十分であったピーク1は7, 8, 9のピークに分離が改善されていることが判る。以下同様にクロマトグラム(C)は(B)のピーク10が出来終わるまで、クロマトグラム(D)は(C)のピーク15が出来終わるまで各々リサイクルされている。

試料成分のフラクションはクロマトグラム(A)で⑤, ⑥のピークをピークスタートからピークエンドまで分取し、クロマトグラム(B)で⑪, ⑫のピークをピークスタートからピークエンドまで、クロマトグラム(C)で⑯, ⑰のピークを同様に分取している。

クロマトグラム(D)では⑯, ⑯, ⑯, ⑯のピークについてピークスタートから谷間のエンドまですべてタテ切りにて分取した。

また分取した各々の成分についての面積を求めプリンタにて打出した。

5. むすび

液体クロマトグラフのデータ処理は、すでにいくつか商品化され、報文も日増しに増加の一途をたどっているが、全自動分取装置への応用はなく、今後ますます大型化するカラムと合いまって、今回開発した全自動分取のシステムは発展していくものと考えられる。

この小論は、新しい装置システムの主として装置の原理、構成について述べたが次報は開発途上における基礎的な実験から得られたソフト面での経験を報告したいと考える。

最後にこの小論を作成するに当たり、装置の製造に協力いただいた旭計器工業株式会社の方々に、また当社、機器開発室の鈴木慈雄氏に感謝の意を表します。

文献

- 1) “第17回液クロ研究会”, (1974 Feb.).
- 2) *J. Chromatogr. Sci.*, 8, Oct., 560-566 (1970).
- 3) *Polymer letters*, 9, 429-434 (1971).
- 4) *Polymer Letters*, 9, 353-357 (1971).
- 5) “化学の領域増刊”, (88), 南工堂, 77-83 (1969).
- 6) *J. Chromatography*, 51, 175-181 (1970).
- 7) “化学の領域増刊”, (71), 南工堂.
- 8) “島津評論”, 25, (2), 77-95 (1968).
- 9) *U. S. Patent*, 3, 386, 332 (1968).
- 10) *Analytical Chemistry*, 39, (1), 32-36 (1967).
- 11) *ibid.*, 21, (12), 1470-1474 (1949).