

製品紹介

汎用高速液体クロマトグラフ装置 : HLC-803 A/B
 データ処理装置 : HLC-CP8 model III

相 浦 信 惇
 馬 場 信 行
 松 崎 勝 充
 松 本 勝 也

New High-Speed Liquid Chromatographs HLC-803 A/B and
 Data Processor HLC-CP8 Model III

Makoto AIURA
 Nobuyuki BAMBА
 Mitsuru MATSUZAKI
 Katsuya MATSUMOTO

1. はじめに

47年秋、高速 GPC 装置<HLC-801>をもって液クロ業界に本格的に参画して以来、引続き LC への展開のための装置<HLC-802>、試料中の目的成分を分取するた

めの装置<HLC-807>、GPC 分析における平均分子量の計算のためのデータ処理装置<HLC-CP8>等々と発表を重ねた。それぞれの装置は常に利用者の立場に立って改良を加えられ、また装置間においても機能的に統合あるいは分離を行い Fig. 1 に示すような歴史を経て今

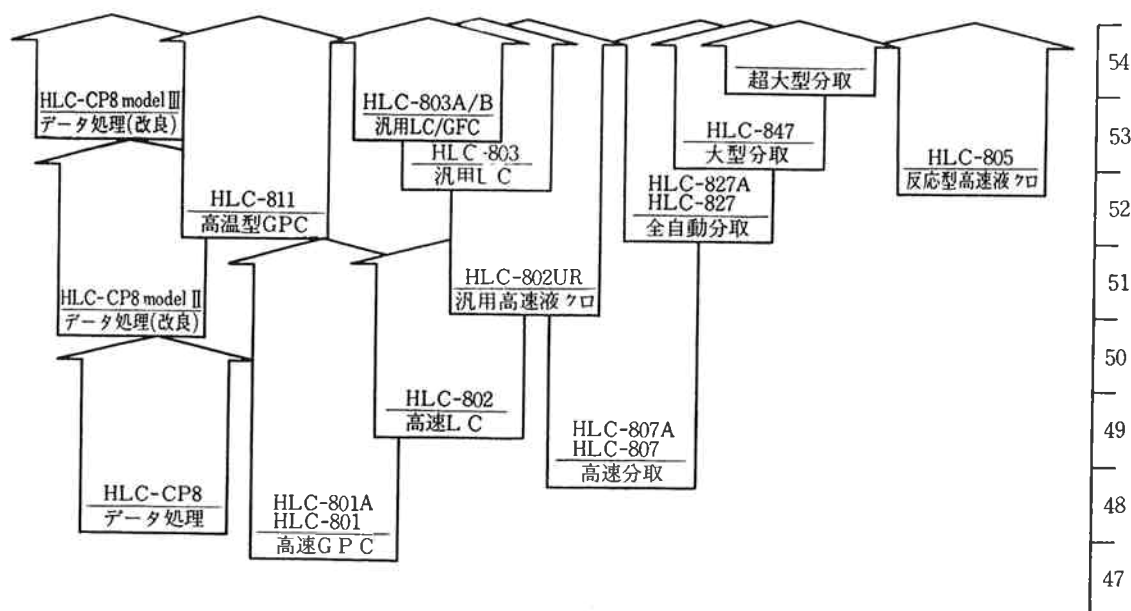


Fig. 1 HLCシリーズ商品の歴史

日に至っている。

このたび汎用型 LC/GFC 装置《HLC-803 A/B》および新型データ処理装置《HLC-CP 8 model III》を発表したので、その概要を装置面から報告する。

2. HLC-803A/Bシステム

液体クロマトグラフィシステムは通常、送液部、カラムおよび検出器が主要な構成要素となる。HLC-803 A/B システムはこの構成要素を明確に分離し、かつ異なる性能毎に複数準備した。従ってそれぞれを分析目的あるいは作業条件に合わせて選択し組み合わせることによってシステムを作り上げることができる。最近のオーディオ機器のコンポーネントタイプといわれるものと同じ考え方である。

カラムについては分離モード毎に SW, PW, IEX, LS, H というように整然とタイプ分けされており、それらを自由に選択組み合わせることが可能である。本報では詳細を割愛する。

〔1〕送液部

吐出流量の安定性の違いによって 2 種類あり、米国 ALTEX 社のポンプ model 110 A および model 100 A のいずれかを搭載している。

前者のポンプは 1 本のピストンと変形カムを用い、溶媒の吸引工程を高速制御し、吐出工程は設定流量に比例した定速制御をするもので、全工程を定速駆動するものに比べ脈動がかなり少ないという特長を持つ。吐出流量の再現性は±0.3%である (HLC-803 A)。Fig. 2 にピストンとカム部の構造図を示す。

後者のポンプは 2 本のピストンを用い180°の位相差をもって変形カムで交互に吸引吐出させるものである。

この動きは吐出方向でのピストンの移動速度の和が常に一定になるように設計されており、理論的には脈動が発生しない。Fig. 3 (a) にピストンとカム部の構造図を (b) にピストンの動きを示す。しかし実際には背圧がある状態での運転時には脈動が発生する。そこで吐出圧力を測定してピストンを駆動しているモーターにフィードバックを行い脈動を減じている。吐出流量の再現性は 0.3%である (HLC-803 B)。

一般に背圧が変化すると吐出流量は設定値に対してわずかではあるがズレる。これは溶媒の圧縮率によるものである。両者ともこれを補正するための電気回路を具備している。

また、吐出圧力は常に監視され、異常があれば動作を制限するための保護回路を有する。

2 種類の送液部は、ともに試料を注入するためのサンプルインジェクタを内蔵している。このインジェクタはループ計量方式で再現性よく注入することも、任意の微量 ($1\mu\text{l}$ 以上) をマイクロシリンジで計量して注入することもできる作業性の良いものである。

装置の運転操作は全て前面から行うことができるようになっている。内部はケースから引出せる構造になっているので保守点検が容易である。

検出器は送液部の上に重ねて一体化することができ、カラムはその右側面に取付けられるので、少ない設置空間で良好な運転操作が可能である。グラビアは HLC-803 A と SF-770 の組合せの例である。HLC-803 B を

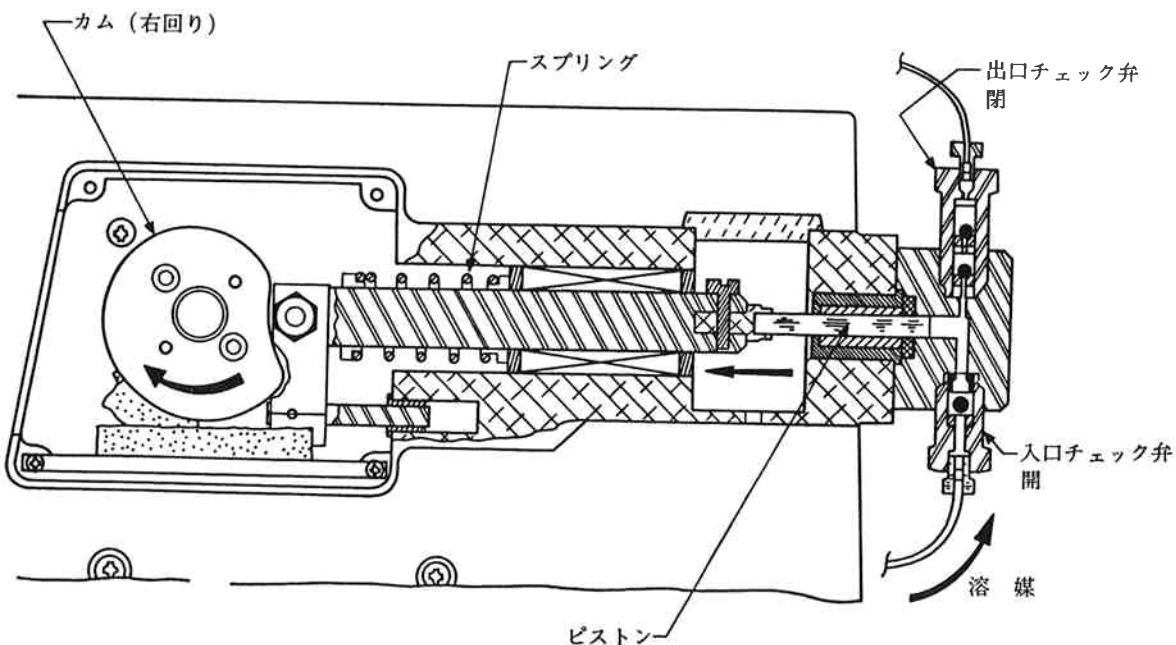


Fig. 2 110A型断面図

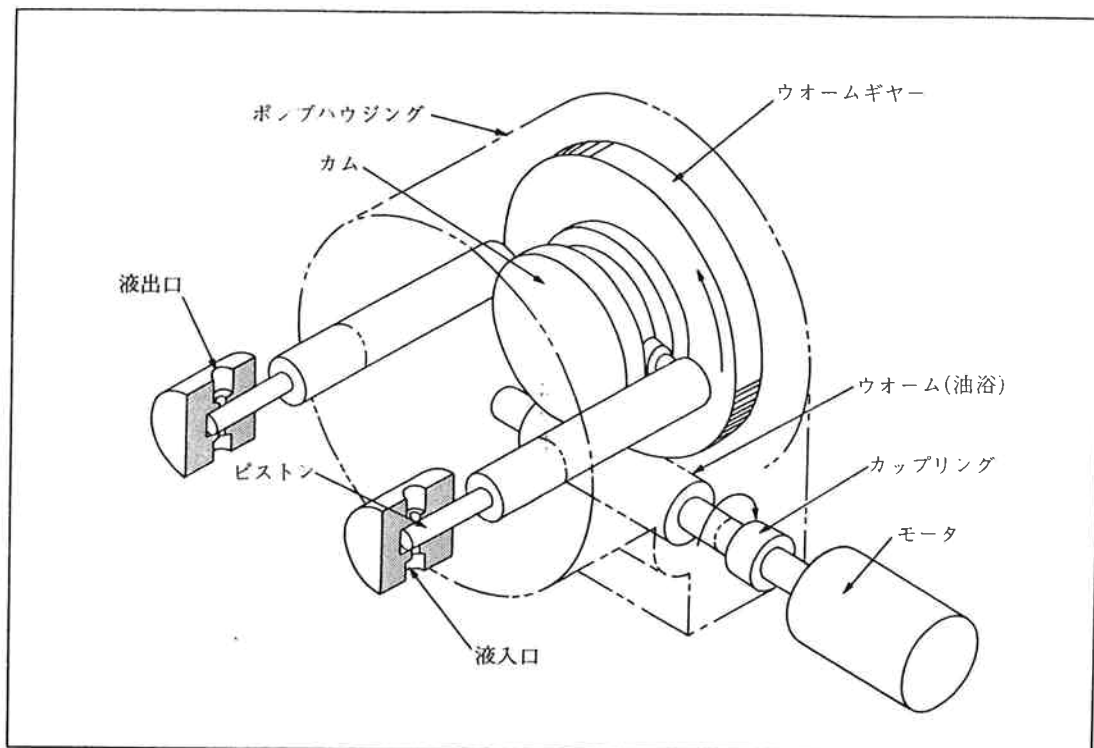


Fig. 3 (a) ポンプ機構

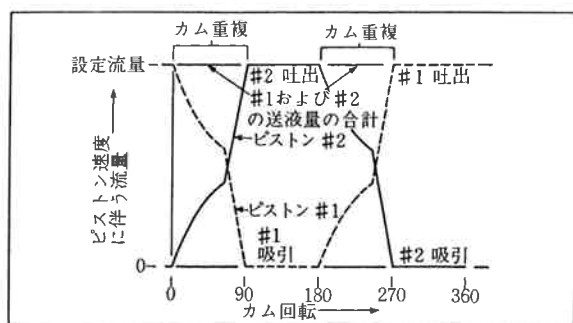


Fig. 3 (b) カムサイクルと送液流量



Fig. 4 HLC-803B

Fig. 4 に示す。

(2) 検出器

本システムのために準備されている検出器群を Table 1 に示す。

(1) SF-770

米国 Schoeffel 社の検出器を搭載している。

Table 1 検出器

型名	内容
SF-770	可変波長紫外可視吸光検出器
UV-8	可変波長紫外吸光検出器
UV-1	固定波長紫外検出器
FS-970	蛍光検出器
RI-8	示差型屈折率検出器
EC-8	電気化学検出器

原理は、試料に特定な波長の光を当てその光が試料によってどの程度吸収されるかによって試料濃度を測定するものである。光源に重水素放電管とタングステンランプを用いているので 190 nm~700 nm の範囲で任意の波長を選択することができる。セルは試料用と比較用と 2 個配置されており、バックグラウンド吸光の除去あるいはグラジェント分析のとき有効である。感度、安定性ともに高い水準にあり、近年の高感度・高精度分析に十分対応できるものである。

吸光検出器は液クロに最も多く用いられる検出器の一つである。

(2) UV-8

SF-770 に比べ波長範囲を 195 nm~350 nm に限定した紫外部のみの吸光検出器である。国産メーカーからの購入品を使用している。

(3) UV-1

さらに特定な波長 (254 nm または 280 nm) に固定し

た吸光検出器である。米国 LPC 社商品を当社向仕様で改造したものを採用している。

前述3者間の価格は(1)>(2)>(3)の関係にある。

(4) FS-970

米国 Schoffel 社製の蛍光検出器である。

原理は、試料に特定な波長の光を当てると試料がその光を吸収して異なる波長の光を発光するその強度によって試料濃度を測定するものである。試料が蛍光を発しない場合は検出できないという欠点があるが、そのことは逆に蛍光物質のみを選択的に検出することができるという重要な特長である。今日の液クロ分析に重要な意味を持つ検出器である。

吸光測定の場合は一般に照射光に対して同軸上で透過光の強弱を測定するが、蛍光の場合は試料を中心に球面方向に発光されるのをいかに効率よく採光するかがポイントである。FS-970 は 2π ステラジアンインターセプションキュベットにより半球面の採光を行い感度を得ている。Fig. 5 にこの部分の構造を示す。

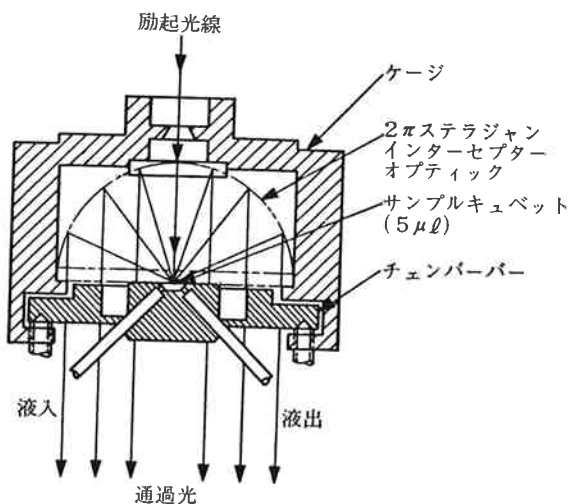


Fig. 5 2π ステラジアンキュベット

FS-970 は前述 SF-770 と光学部分および光源のための電気回路は互換性を持っているので保守の面で効率的である。

(5) RI-8

自社開発の高感度で安定性の優れた示差型屈折率検出器である。

自然界に存在する物質の屈折率は基本的には全て異なることから液クロで分析できる全ての物質が検出可能であるという特長を持つ。吸光検出器と並んで多く用いられる検出器である。

このたび開発したのはブライス型で今日まで HLC-802 に採用しているフレネル型とは異なり、感度と安定性を大巾に改善することができた。現在の市場における

高水準の検出器をも数倍しのぐものである。

詳細は別途報告の予定である。

(6) EC-8

電解液中に含まれる電気化学的に活性な物質が作用電極において酸化あるいは還元されるときに流れる酸化・還元電流を測定することによって、電気化学的活性物質の濃度を知るものである。セル内に配置された参照電極の電位を基準に作用電極と補助電極の間での定電位電解を行う構造のものでポルタンメトリ（ポーラログラフ法）と言われるものである。選択的検出器として最近脚光をあびている検出器である。

(3) 特別付属品

HLC-803 A/B システムには Table 2 に示す特別付属品を付加することができる。

Table 2 特別付属品

型名	内容
HLC-CP 8 model III	データ処理装置
AS-8	自動試料注入装置
GE-2	グラジエント装置
SG-8	スラップグラジエント装置
SD-2A, SD-3A	加熱脱気装置
FBR-1, FBR-2	記録計

これらは応用範囲をさらに拡大するため、あるいは作業を自動化するために、準備されているものである。

3. HLC-CP 8 model III

このたびの新データ処理装置は2回目の商品仕様変更に当り過去のものに比べ性能が增強され処理対象への対応力は大巾に改善された。

最初の商品は GPC の平均分子量を計算するためだけの専用タイプで、今日の CPU に当る部分まで回路で組立てられていた。1回目の仕様変更で8ビットの CPU を採用し、入出力部にテレタイプを用い処理に自由度を持たせた。この結果1台の CP8 で GPC の計算処理を同時に2台行ったり、LC のための処理を行うことも可能になった。

今回の変更では CPU に16ビットのマイクロコンピュータを採用し、ブラウン管による表示、カセット磁気テープの内蔵等機能的に格段に強化された。処理対象も特定する必要はなくプログラムさえ作成できればハードウェアの持てる機能範囲内であらゆるものが可能といえる。

(1) ハードウェア

パナファコム（富士通と松下電気の合弁会社：中小型のコンピュータメーカ）のパーソナルコンピュータに当

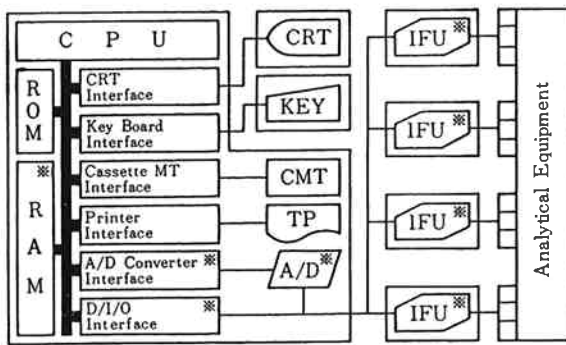


Fig. 6 構成図

方の仕様で開発された機能を変更または付加したものを使用している。Fig. 6 にハードウェア構成図を示す。図中※が当方の仕様で開発した部分である。

外観はグラビアを参照されたい。

(1) CPU

16ビットマイクロプロセッサである。演算と制御を行なう部分である。

(2) ROM

読出し専用の記憶素子で 2 KB の容量を持つ。電源を切っても消えてはならない基礎プログラムが入れている。

(3) RAM

読書可能な記憶素子で 48 KB の容量を持つ。処理に必要なプログラムとデータがこの部分を使用する。

(4) CRT

ブラウン管式の表示器で英数字、カナあるいは図形を表示する。16行×64桁で1024文字分の表示面積を持っている。分析条件の表示、処理過程の表示あるいは結果の表示等のための出力装置である。

(5) KEY

タッチ式のキーボードで、分析条件の入力あるいは処理プログラムの選択等のための入力装置である。

実際に CP 8 で作業をするときは CRT と KEY で会話をしながら条件設定をすることを意味し、しかも CRT に質問された内容に対して KEY で答えるという形で進められる。いわゆるコンピュータアレルギーに対して重要な特長である。

(6) CMT

カセット磁気テープ装置で、プログラムあるいはデータを用途別目的別に集録することができる。一般のカセットテープと形状は同一だが記憶密度が大きく転送速度の早い補助記憶装置である。

(7) TP

保存用の結果を出力するためのプリンターである。1秒間に42文字の速度で熱的に印字する。

(8) A/D

処理をしようとする信号は一般に電圧信号の変化であり、これを通常アナログ信号という。コンピュータが処理可能な単位は数値であり、これをデジタル量と呼ぶ。A/D はアナログ信号をデジタル量に置換える変換器のことである。

この A/D には 4 コのアナログ信号が接続可能で、電子的に選択された 1 コが高速変換 (約 4 ms) されデジタル量を得る構成になっている。従って順次切換えることによってあたかも同時に信号を得ているように見える。

(9) IFU

インターフェースユニットの略で、CP 8 と実際の分析装置とを接続するための整合器である。1台の IFU には 4 台の分析装置を接続することが可能であり、そのうちの 1 台の信号が電子的に選択され A/D に結合される。IFU 内での選択はチャンネルと呼ばれる。

信号にはアナログ信号の他にもデジタル信号も取扱う必要がある。つまり単位時間内に出現する数が速度を表わす量であるとか、リレーの接点が閉じた時点が分析の始まりとかがそれである。これらの信号のために IFU は 1 台当りデジタル入力信号 6 点、デジタル出力信号 8 点を有する。

デジタル出力信号を持っていることは、CP 8 が処理結果を基に対象物に制御信号を送り出すことができるという点で重要な意味を持つ。HLC-827, 847 の分取装置のデータ処理と制御はこの機能による。

[2] ソフトウェア

現在作成の終了した処理プログラムは Table 3 に示すとおりである。

Table 3 処理プログラム

名 称	内 容
GPC/LC処理	GPC と LC のデータ処理を混在で同時 4 台処理
分取制御	HLC-827 HLC-847 のデータ処理と制御
光散乱	光散乱と RI/UV の同時処理
BASIC	BASIC言語によるプログラム処理
オンライン BASIC	IFU の処理言語を含む BASIC言語によるプログラム処理
ライブラリー	科学技術計算用サブルーチンライブラリー

これらの処理プログラムをカセット磁気テープから読み込ませれば、CP 8 は直ちにその処理を開始することができる。

(1) GPC/LC

GPC の処理プログラムと LC の処理プログラムを 4

台の IFU に自由に割り付けることができる。同時に 4 台分の処理が行なわれても、実際には微小時間単位に完全に個別に処理が行なわれているので互いに干渉し合うことはあり得ない。また結果の印刷物にも IFU の番号、IFU 内のチャンネル番号および処理時刻が記録されるので混同することは無い。

○GPC の処理プログラムの基本部分は今日までのものと変わらないが、新たに検量線の多項式近似と溶出容積軸に時間、ドロップカウンタおよびサイホンカウンタを使用することができる機能が追加された。検量線の近似は次式による。

$$\log M_i = a_0 + a_1 \cdot v_i + a_2 \cdot v_i^2 + a_3 \cdot v_i^3 + \frac{a_4}{v_i - v_0} \dots \text{式(1)}$$

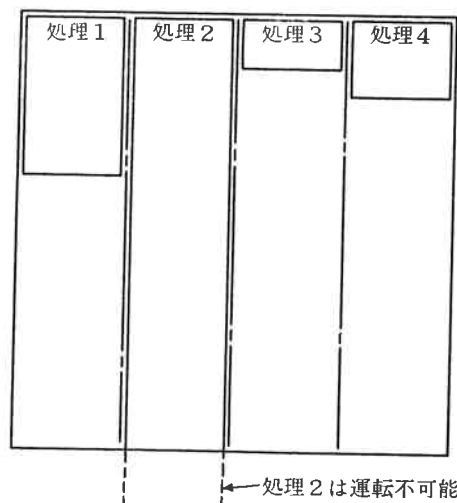
式中の v_0 は高分子排除限界よりわずかに小さい値をパラメータで指定することができる。

○LC の処理は出現する多数のピークの面積を個別に求め、含有比あるいは含有量を算出しようとするものである。計算方法は①面積百分率、②修正面積百分率、③内部標準法および④絶対検量線法が行える。

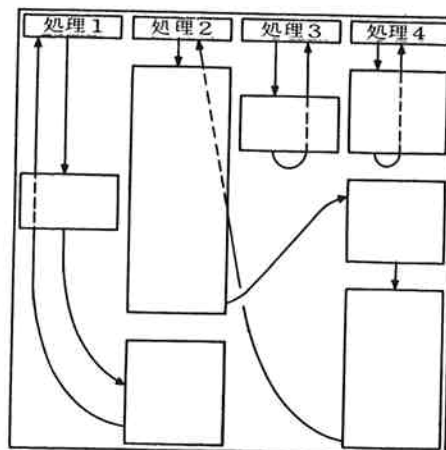
この GPC/LC 処理プログラムにおける今一つの大きな特長は記憶装置内のデータの取扱い方である。

同時に 4 台分の処理を行うためには 4 台分のデータ領域が必要であることは言うまでもない。いま仮に、全体で 1000 コ分のデータ領域しかないとするれば、均等に 250 コずつ配分するのがわかりやすい。この場合 1 台当たり 250 コ以上の処理は行なえない。仮に他の 3 台の処理が休止して 750 コ分が遊んでいてもである。

CP8 ではこのようなことが起らないようにデータ領域を管理している。これは次のようなファイルマネジメントシステムと呼ぶ方法による。



(a) 固定的に割当てられたデータ領域



(b) ファイルマネジメントシステムのデータ領域

Fig. 7 データ領域の管理

4 台の各処理が扱うデータはある程度の単位にまとめられ、処理毎の標識を付けてデータ領域全体の中の空いている場所に順次納める。このとき取出すときの順序を誤まらないように同一処理内のデータは順序正しく論理的な鎖りで継いでおく。これであればデータの始まりと終りの部分が納められている場所がどこであるかを管理しておけば各処理がデータ領域内の空いた部分を自由に使えることになり均等に割当てた場合より効率が良い。Fig. 7 にこの様子を示す。ただし管理をする領域とデータ間を接続する部分がデータ毎に必要なのでデータ領域全体が小さいと有効でない。CP8 においては非常に効果的である。

(2) BASIC

近年盛んに用いられるようになった言語処理プログラムで、分析のデータ処理を行わないときに使用することができる。キーボードからプログラムを入力し、実行することができる。分析のデータ処理の結果からさらに解析を深めたいときに有効である。

(3) オンライン BASIC

BASIC 言語処理プログラムに IFU の入出力信号の取扱いが付加されたものである。同時処理の機能と処理速度を除けばこの言語でプログラム可能である。この言語は修得するのが比較的容易なので、ユーザー自身がデータ処理のプログラムを作成するのに便利である。

4. おわりに

成長を続けて止まない液クロの業界にあって、HLC の足跡はまぎれもないものになったと思う。ここに新商品として 2 機種を紹介した。市場に拡販されユーザーに歓迎されることを希望するものである。