

## 製品紹介

# 無脈動型高圧定流量ポンプの開発

有 佐 相 近 知 浦 健 清 悅  
二 吾 淳

## Pulseless Pump for High Speed Liquid Chromatography

Kenji ARICHIKA  
Seigo SACHI  
Makoto AIURA

During the past decade high speed liquid chromatography (HLC) instrumentation has achieved a remarkable development and, nowadays, the users' specific requirements for the HLC systems have spread out wide —— requirements that may range from microanalysis using a capillary column to refinery work based on a large preparative scale column; operating column temperatures may also vary from ambient to above 100°C.

We have developed a new HLC pumping system which, without using a pulse dampening device, can provide a high-pressure with-standing, pulse-free constant flow. High performance of this new pumping unit has been ascertained by several analytical tests described herein.

### 1. はじめに

液体クロマトグラフィの最近の進歩はめざましく、現在では、内径数百ミクロンのマイクロカラムを用いる微量分析<sup>1)</sup>から、数インチの大口径カラムを用い純物質を製造しようという試み<sup>2)</sup>や、分解しやすい試料を低温(20°C以下)<sup>3)</sup>で、また、試料によっては高温(100°C以上)でしか溶解しないものを精度よく測定したい<sup>4)</sup>といったように応用分野はますます広がっている。我々はこのように多様化するニーズの中で、マーケットの最も大きい常温の分析領域に焦点をあて、液体クロマトグラフィの基本的性能を支配する送液ポンプの開発に取り組み、この度高性能な無脈動高圧定流量ポンプを商品化し、知見を得たのでその概要について報告する。

### 2. 液体クロマトグラフィ用ポンプ

液クロ装置は Fig. 1 のように基本的には構成される。

そして装置を構成するそれぞれの機能部品の性能がシステム全体の性能を決定することは言うまでもない。なかでも送液ポンプはメカニカルな要素が多いだけにポンプに起因したトラブルが多いのも事実である。液クロ用ポンプでは扱う液体が微量であることや、高い吐出圧力が必要であることに加えて非常に高い信頼性を要求されることから、今まで種々の方式のポンプが開発され、商品化されてはいるものの、多様化、高度化するニーズに対応しきれないのが現状である。

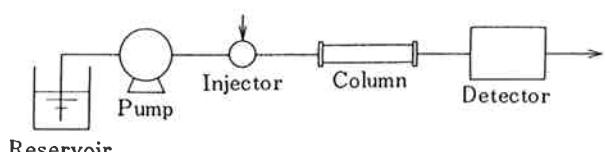


Fig. 1 Schematic diagram of typical liquid chromatograph

[1] 液体クロマトグラフィ用ポンプの種類と特徴  
液クロ用ポンプとしては古くからシリンドリ式<sup>5)</sup>やガス

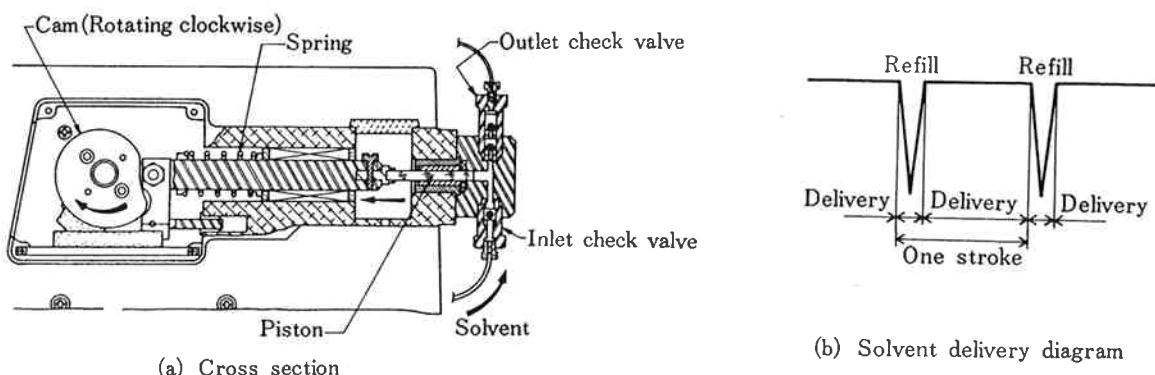


Fig. 2 Quick return type pump

圧駆動方式<sup>6)</sup>等も用いられてきたが最近では

- (1) プランジャ往復動方式
- (2) グラジェント機能
- (3) マイコン制御

など、微量高圧のもとでの流量安定性がよく、マルチ的な用途が可能で操作性のよいものが重視されている。ここでは最近の特徴あるいくつかのポンプを紹介し、その性能についても考察する。

#### (1) クイックリターン式ポンプ

シングル・プランジャポンプは、吸入と吐出が交互に行われるため脈動が生じる。このとき、吸入行程を吐出行程に比して十分に短くとり（吸入行程のクイックリターン）、吐出行程では定速制御を行うことにより、脈動を減少させることを目的にしたものである。（Fig. 2）<sup>7)</sup>

この方式のポンプでは、吸入・吐出の全行程を定速駆動するものに比べて、脈動をかなり小さくできるという特徴をもつ。

しかしながら、吸入側での溶媒グラジェントのためにには、吸入行程が短いので、再現性向上のため、吸入行程とグラジェンタを同期させ、吸入行程のときのみ混合制御をさせたり（Fig. 3 (a)<sup>8)</sup>、吸入ラインに殊特なミキサを持たせる（Fig. 3 (b)<sup>9)</sup>などの工夫がなされている。

また、高速吸引のため吸入ラインの圧損が大きいと、気泡発生による吐出不良が生ずることがあるので注意を要する。このため、吸入側にはチェックバルブを用いず、メカニカルなバルブにより強制吸入させ、気泡が発生しても吐出側の背圧で押しつぶしてしまう方式のものもある。（Fig. 4）<sup>8)</sup>

#### (2) デュアルヘッド直列式ポンプ

この方式のポンプの構造、送液パターンを Fig. 5 に示す。容量の異なる 2 つのポンプヘッドを有し、一方がポンプの働きを行い、他方は強制的に内容積を変化させるダンパーの働きをする<sup>10)11)</sup>。

この方式のポンプにおいては、チェックバルブが一般

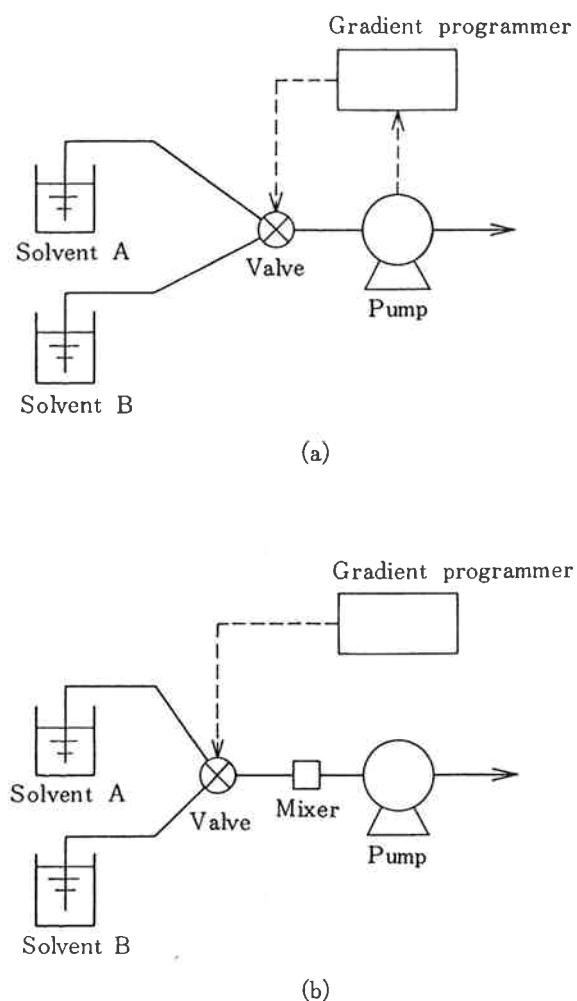


Fig. 3 Method of one-pump gradient system that gives improved reproducibility

のデュアルプランジャ方式に比べて半分ですみコストダウンが計れるが、ポンプヘッドを直列に接続するためポンプ容量は増大し、吸入行程が間欠となり吸入側での溶媒グラジェントには問題がある。

この溶媒グラジェントの問題を解決するために、2 つのポンプ容量を等しくし、片方のポンプで一定流速で吸

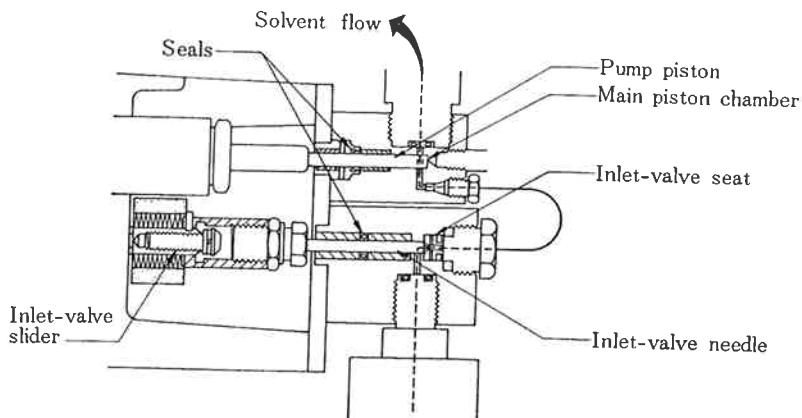


Fig. 4 Cutaway view of pump, including detail of pump and inlet-valve heads

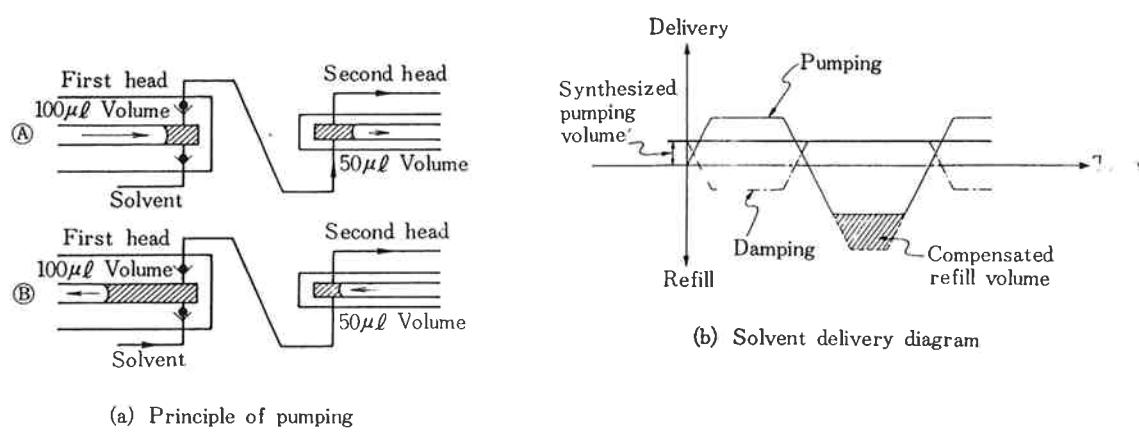


Fig. 5 Dual head series type pump

入した溶媒を、次の行程ですばやくもう一方のポンプに移し、吸入量と吐出量が等しくなるように工夫されたものもある。(Fig. 6)<sup>12)</sup>

しかし、完全に連続吸入となっていないこと、ポンプを直列に用いることからポンプ容量が増加するので、用途の選択には配慮する必要がある。

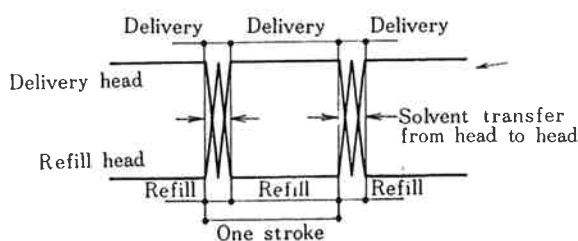


Fig. 6 Modified dual head series type pump

### (3) 対向ヘッド方式ポンプ

Fig. 7 に対向ヘッド式ポンプの機構を示す。

この方式のポンプでは、プランジャーの動きが対向するようにポンプヘッドを配置し<sup>13)</sup>、その中間に駆動カムを設置するので、駆動メカが非常にシンプルとなる特徴がある。

しかし、駆動カムを大きくできないため、複雑なカム曲線の設計が難しく、カムの表面精度が流量の安定性に影響し易い。また、ポンプヘッドが左右に配置するため保守性も悪くなる。

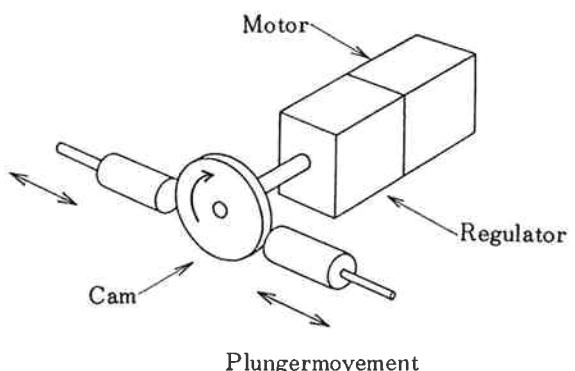


Fig. 7 Opposed plunger type pump

### (4) トリヘッド式ポンプ

トリヘッド式ポンプの構造とカム曲線を Fig. 8 (a), (b) に示す<sup>14)</sup>。

一般にプランジャー数を多くすることは

- 1) 脈動が容易に軽減できる

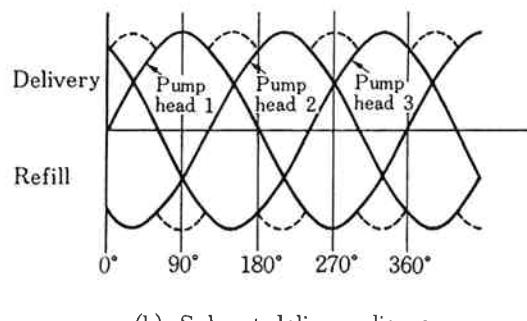
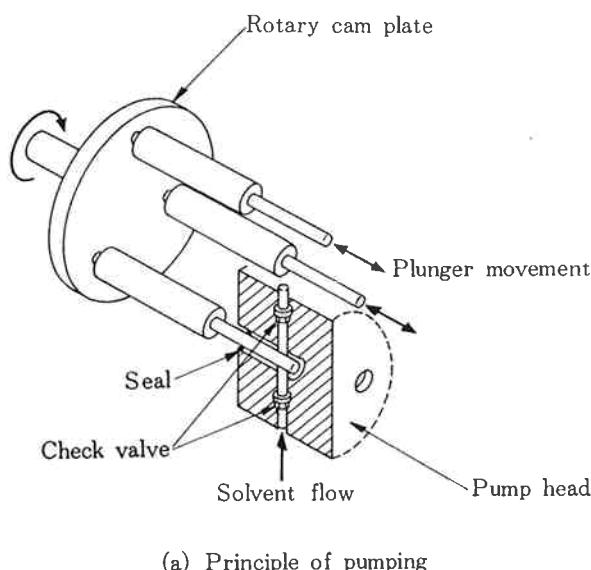


Fig. 8 Tri head type pump

- 2) 駆動メカが複雑となりコストアップとなる
- 3) チェックバルブ、プランジャーのシール等ポンプ性能に直接影響を与える要素が増す。

等の得失がある。

市販されているトリヘッド型のポンプでは、デュアル・プランジャー式ポンプの無脈動化における難点を3個のポンプヘッドを有することで解決し、駆動メカをシンプルにするため、リニヤカムは用いず単なる正弦波の合成としている。

## [2] 液クロ用ポンプとしての条件

[1]では市販されている液体クロ用ポンプの概要を説明したが、ここで液クロ用ポンプとして具備すべき要件について整理すると、次のように考えられる。

- 1) 流量の安定性がよい
- 2) 高い吐出圧力が可能である
- 3) 流量範囲が広く
- 4) 脈流が小さい
- 5) ポンプ容量が小さい
- 6) 操作性がよい
- 7) 機能が豊富
- 8) 長寿命、保守が容易
- 9) 低価格
- 10) コンパクトである

こういった条件要求の背景には、微量分析に伴う高感度測定、高速高理論段カラムの出現による高吐出圧化、分離し難い成分を分離するためグラジェント法をはじめ種々の手法が試みられることなどに言及されている。

## 3. HLC-803D型ポンプ

今回開発したポンプは、1つのカムと2本のプランジ

を有するポンプにより無脈流化を計り、ポンプを駆動するモータに制御を加えさらにその効果を高めようとしたものである。

以下、本ポンプの機構、制御方式等について説明する。

### [1] ポンプの機構

Fig. 9 のように、2本のプランジャーと特殊なストローク曲線をもつカムを組みあわせ、このカムをDCモータにより駆動する。Fig. 10 にカム速度曲線を示す。

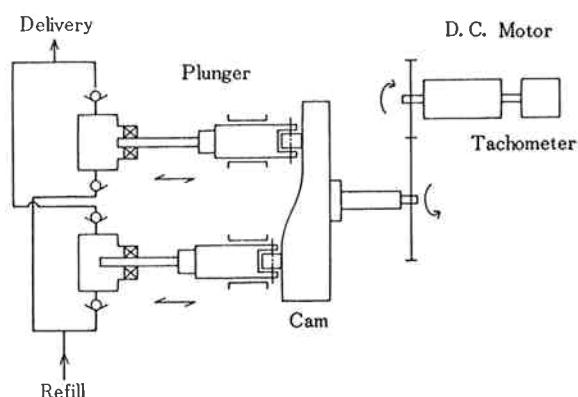


Fig. 9 Schematic diagram of HLC-803D

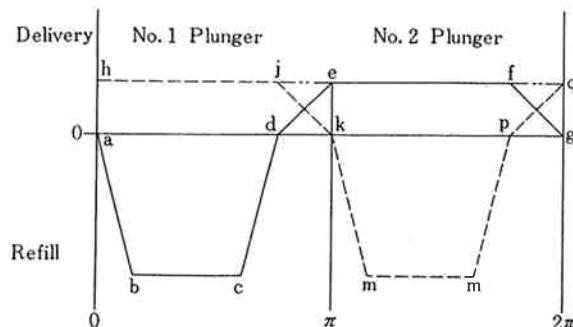


Fig. 10 Cam profile

本図の (a—b—c—d) で No. 1 プランジャは等加速度・等速度・等減速度の順で後退し、このとき、もう一方の No. 2 プランジャは (h—j) で等速度で前進する。次いで (d—e) と (j—k) では No. 1 プランジャが等加速度で前進し、No. 2 プランジャは等減速度で前進しながら互いにオーバーラップし (h—j) に相当した量を連続して吐出する。

しかし、ポンプ背圧が高くなると吐出側のチェックバルブはポンプに加わっている背圧よりも、ポンプヘッド内の圧力が高くなるまではそのヘッドから液が吐出されないため、このオーバーラップ区間では完全な無脈流とはなり得ない。したがって、本ポンプではさらにこのときの圧力変化を検出し、モータの回転数を増減させていく。

また、d, p の点では、特に高圧下、高流速時でのチェックバルブの作動を確実にするため、チェックボールの着座時間（プランジャの休止時間）を持たせている。

## [2] ポンプヘッド部の構造

液クロ用ポンプのように微量、高圧で使用する場合には、チェックバルブの性能がポンプ自身の性能を大きく左右する。本ポンプでは、ポンプの生命でもあるべきチェックバルブ部を Fig. 11 のような構造・材質とした。

これまでのチェックバルブ部と異なるのは、ボールガイド(48A)・(48B)を樹脂製から金属製とし、ボールストップと一体化した点にある。このことにより、次の点

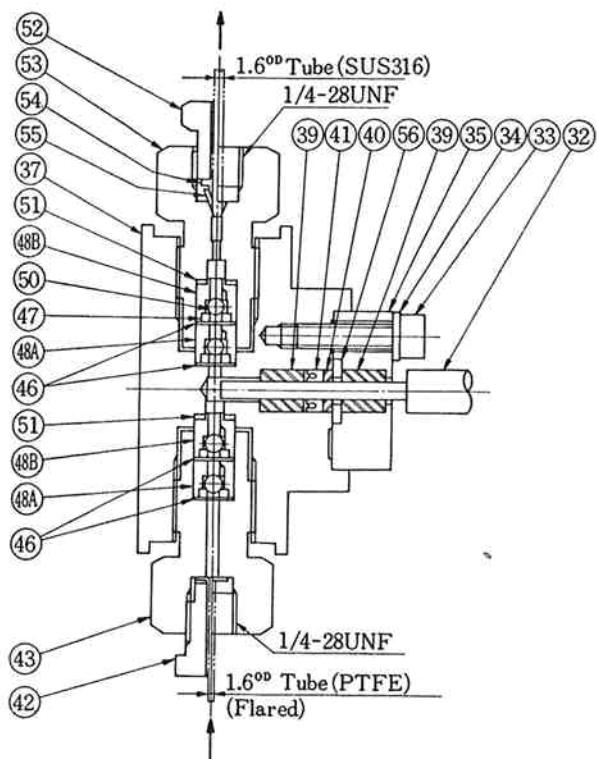


Fig. 11 Schematic of pump head

が改善された。

1) 高い背圧のもとでもボールガイドが変形することなく、正常なチェック作用を行わせることができる。すなわち、高い吐出圧力を生み出すことが可能となる。

2) 溶媒の種類や温度によって、ボールガイドが膨潤することがなくなり、安定したチェック作用を継続させることができる。

3) ボールガイドの機械的な変形がなくなるため、チェックバルブの分解・組み付け・調整が容易となる。

## [3] ポンプの制御

Fig. 13 にポンプの制御ブロック・ダイヤグラムを示

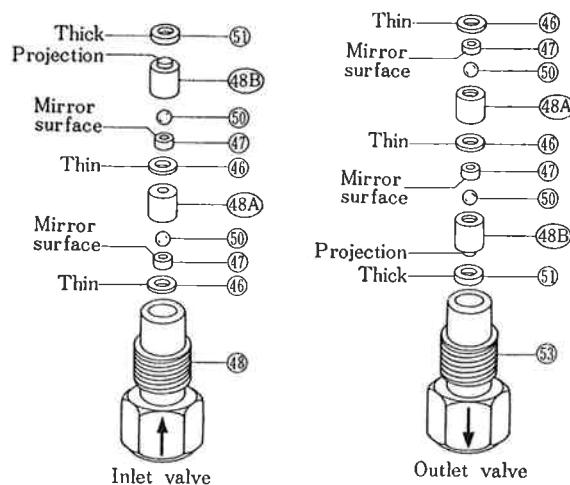


Fig. 12 Disassembled view of check valves

Item	Part name	Material	Qty	Remarks
32	Plunger assy	Sap/SUS304	1	
33	Cap bolt	SUS304	2	
34	Spring washer	SUS304	2	
35	Guide plate	SUS316	1	
37	Liquid end	SUS316	1	
39	Bushing	Rulon	2	
40	Back-up ring	ETFE	1	
41	Packing	PTFE-G	1	Spring: SUS316
42	Tube adapter	PTFCE	1	
43	Cartridge(A)	SUS316	1	
—	—			
—	—			
46	Gasket	PTFCE	4	
47	Valve seat	Sapphire	4	
48A	Vall guide(A)	SUS316	2	
48B	Vall guide(B)	SUS316	2	
50	Ball valve	Ruby	4	
51	Gasket	ETTE F	2	
52	Screw (B)	SUS316	1	
53	Cartridge(B)	SUS316	1	
54	Rear ferrule(B)	SUS316	1	
55	Front ferrule(B)	SUS316	1	
56	Support ring	SUS316	1	

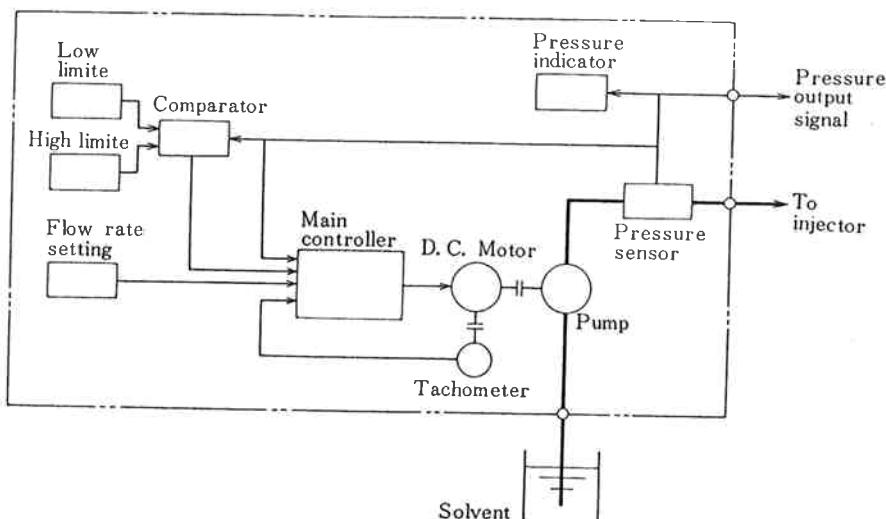


Fig. 13 Brock diagram of electronic control

す。

モータの回転は、流量設定器によりセットされ、回転数はタコメタによりフィードバックされることにより、定速度に保たれる。この回転数は1/50の減速ギヤを介してカムを駆動する。ポンプにより吐出された溶媒は圧力センサを経て、試料注入バルブ、カラムへと送液される。カラムの負荷圧は圧力センサにより検出され圧力指示されると同時に、上下限の圧力リミット値と常に比較され、安全な状態を保ちながら運転される。一方、この圧力変化信号はリップル補正回路にも導かれ、圧力変化がなくなるように、モータの回転速度を加減する。

以下、上記ブロック・ダイヤグラムの各部の機能について述べる。

#### (1) 圧力センサ

Fig. 10 のカム速度曲線における (h-j) 間で生ずる無負荷時と高圧時との吐出量差の不合理を補正するためのセンサとして、微小流量を検出する。あるいは微小圧力を検出しフィードバックする 2 つの方法が考えられるが、前者については応答性のよいセンサが存在しないため、流量の制御を行うかわりに、圧力を検出し圧力の変化がなくなるような制御とした。

本制御に使用する圧力センサは、検出感度、ヒステリシス、応答性、耐圧力性等性能のよいものを選択する必要があるが、この他にセンサ取付部の容量を小さく、コンタミの少ない構造とすることが肝要である。

本装置では、センサ取り付け部を Fig. 14 のように容量が小さく、コンタミの少ない構造とし、グラジェント、リサイクル操作時の測定精度、再現性を向上させた。

#### (2) リップル補正とエンコーダ補正

本ポンプでは、圧力変化が生じたらこの圧力変化がなくなるような信号を出力する、リップル補正と称するフ

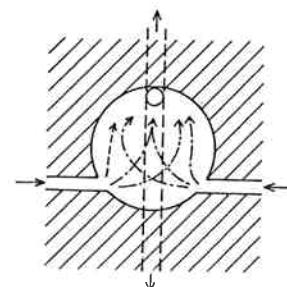
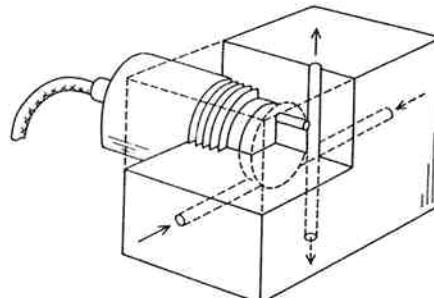


Fig. 14 Configuration of pressure sensor

ィードバック制御と、この圧力変化が生じるタイミングをポンプ駆動用カムに直結したエンコーダを用いて、圧力変化が生じる前にそれを補正する信号を出力する。エンコーダ補正と称するフィードホワード制御を併用させた。

#### (3) 圧縮率補正

一般に液体は非圧縮性のものとして扱われているが、液体はそれぞれ固有の圧縮性をもっている。本装置のように高圧でしかも微量を定量供給する場合この圧縮率は無視できない重要なファクタとなる。つまりポンプ背圧が高くなってくると、ポンプヘッド内の圧力がこの背圧以上に圧縮されないと吐出できないわけで、実質的なボ

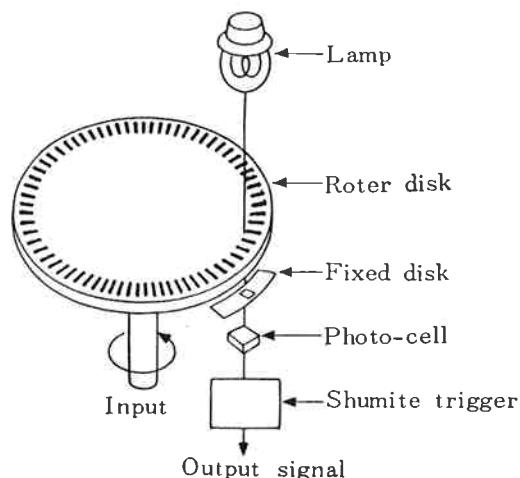


Fig. 15 Principle of encoder

ンプ容積の減少となり、吐出量が低下することになる。したがって、ポンプ背圧と圧縮率の関係を常に把握し、ポンプの回転数に反映させてやれば、さらに精度の高い送液が可能となる。

Table 1 に代表的な溶媒の圧縮率の一例を示す<sup>15)</sup>。

Table 1 Isotherm compressibility factor of a solvent at pressure P is defined

$$\text{by } x_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{C}{B + P}$$

$$\frac{V}{V_0} = \left( \frac{B}{B + P} \right)^C$$

where B : number in Pa  
C : dimensionless number

Solvent	Temp.	C	B	$\frac{V}{V_0}$ (300 atm)
Carbon Tetrachloride	25°C	0.9246	$\times 10^5$ 8.670	0.969
Water	〃	1.3680	29.96	0.986
Aceton	〃	1.023	20.066	0.964
Ethylen Glycol	〃	0.9452	25.44	0.989
Chloro form	〃	1.038	10.66	0.971
Trichloroethylene	〃	1.053	12.29	0.975
Hexane	〃	0.9433	5.868	0.953
Benzene	〃	0.9377	9.70	0.971
Methanal	〃	0.9589	7.64	0.963

#### (4) 圧力制限と定圧制御

ポンプの吐出圧力が下限リミット値より低下すると、ポンプは停止する。これは溶媒タンクが空になったり、エアの吸込み等で送液不能となったとき、ポンプのドライ運転を防止するためのものである。

一方、吐出圧力が上限リミット値を越えた場合、ポンプは停止せずに上限リミット値を維持する。これは異常

圧力によるカラム劣化の防止やプランジャーシール等ポンプの保護をすると同時に、分析を途中で打ち切らないためピークパターンだけは残し、次の分析条件設定のための情報だけは与えてくれることになる。

またこれは逆に、流量設定値を最大にし上限圧力のリミット値を操作することにより、定圧制御の操作が行え、パッキング等にも有用である。

#### 4. 評価実験と結果

今回のHLC-803D型ポンプの各機能、性能について評価を行いその結果を得たので以下項目別に報告する。また、その性能が満足すべきものであるか否かを見極める意味で、同種のポンプとも比較を行ったのであわせて報告する。

##### [1] ポンプの特性

ポンプの基本性能である設定流量とポンプ回転数、実吐出量との関係をみた。

###### 1) HLC-803D型ポンプ

結果を Fig. 16 に示す。

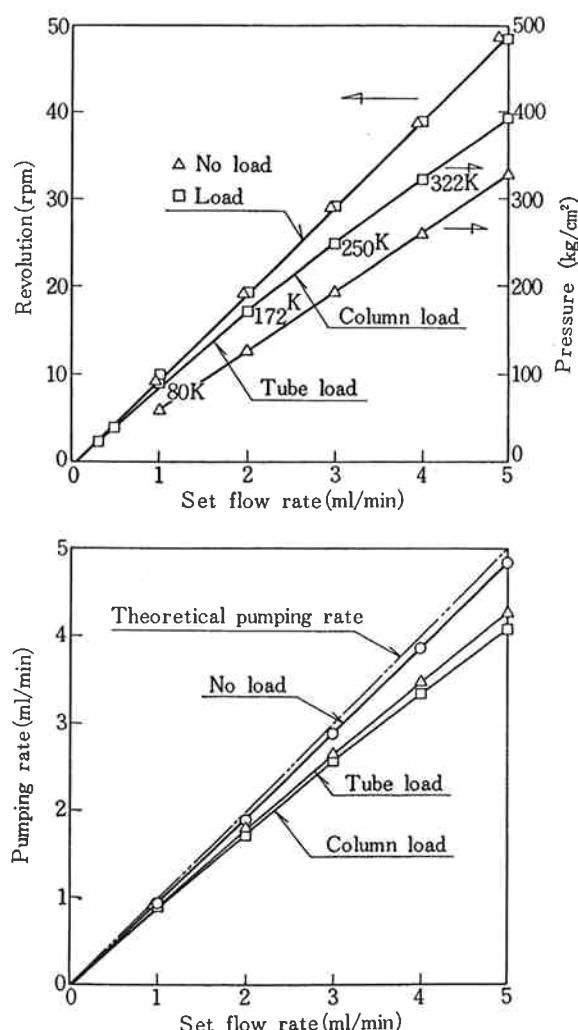


Fig. 16 Performance curve of HLC-803D

ここで吐出効率  $y_v$  は、理論吐出量  $Q_{th}$  に対する実吐出量  $Q$  の比で表され、正常な使用状態では 1 より小さい。この吐出効率の大小は吐出精度の良し悪しとは全く別ものであるが、容積効率の低いポンプはそれだけ使用できる最大の吐出量が少なくなる。原因としてはチェックバルブ部でのリーク、液体の圧縮率によるものが大きい。今回は圧縮率補正に圧力条件をフィードバックしていないため、圧力が上昇するにつれて実吐出量が減少しているが、これは商品化試作で改善した。

### 2) Pump W

このタイプでは、吐出効率が設定流量 10 ml/min の点で 61.7% と極端に低い。無負荷でこれほど低下するのは、チェックバルブが 1 段でかつポンプ回転数（ストローク数）が低いため逆流が大きいことによるものと考えられる。しかし、負荷を接続するとかなり改善されていることから、圧縮率補正回路が良好に作動しているのがよくわかる。

### 3) Pump L

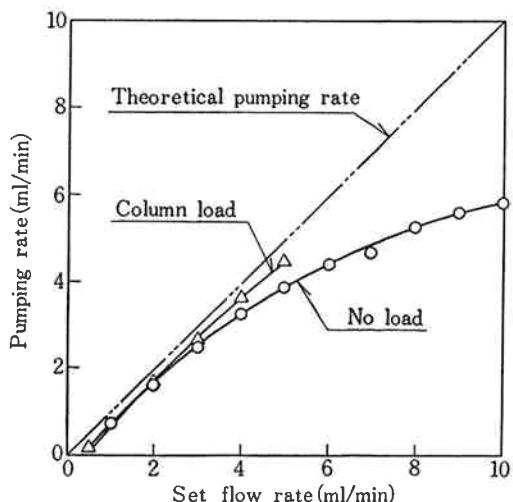
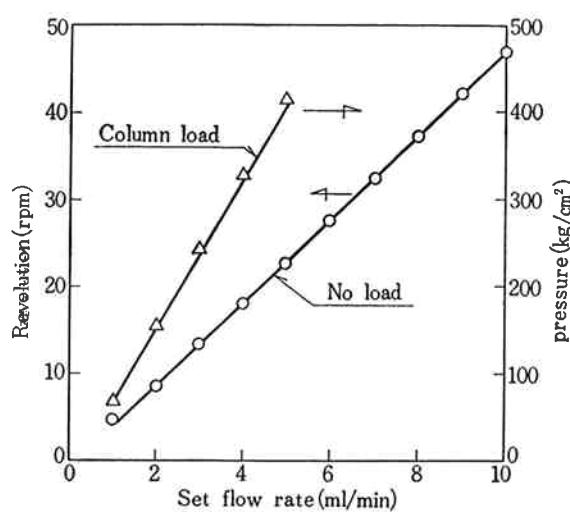


Fig. 17 Performance curve of pump W

ある程度負荷のかかった状態で、実吐出流量が設定流量に近い値になるよう、モータ回転数を設定している。その結果、負荷が小さいと設定流量より多く吐出することになる。

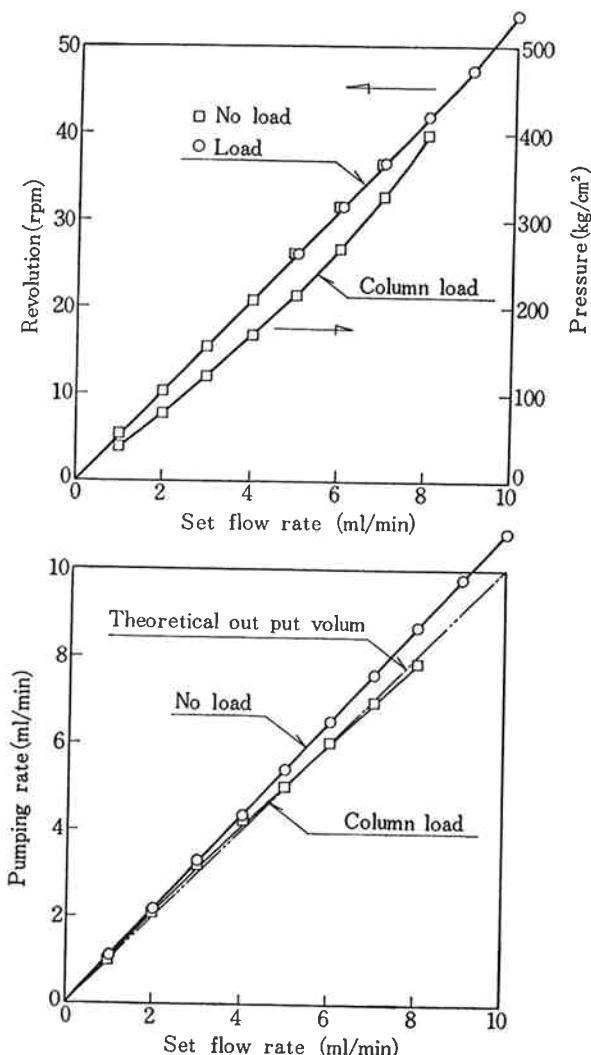


Fig. 18 Efficiency curve of pump L

### [2] 定流量性の評価

ポンプにとって流量の安定性がいかに重要であるかは前に述べた。そこで、803D型についてもその定流量性がいかなる程度のものかを調べた。

定流量性の評価方法としてはいろいろな方法が考えられるが、ここでは、GPC 法により注入試料の溶出位置の再現性を調べた。同様な実験によりシングル・プランジャ型ポンプについても結果を得たのであわせて報告する。

ここで見落してならないのは、2 連のプランジャを有し制御を加えた高級タイプのポンプよりも、制御を加えないシングル・プランジャポンプの方が、流量安定性はよいという点である。

Table 2 Evaluation of flow rate stability—I (Dual head pump)

Pump	HLC-803D	A	W	L	N
Volume, $\mu\ell$	100	200	200	200	150
Revolution, rpm/ $\text{m}\ell/\text{min}$	10	5	5	5	6.6
Run	Reading in chart from sample injector to peak top (mm)				
1	521.2	1893.3	405.0	1282.0	133.5
2	521.2	1896.3	402.5	1267.5	133.5
3	521.2	1897.0	401.5	1277.5	133.5
4	521.0	1898.1	404.0	1271.0	133.5
5	519.0	1897.8	405.0	1286.0	133.5
6	519.6	1897.2	406.0	1272.5	132.7
7	520.5	1893.4	408.0	1286.0	132.8
8	521.6	1899.3	409.5	1281.0	
9	519.7	1899.5	409.5	1287.0	
10	519.0	1899.6	410.5	1284.5	
Average	520.39	1897.15	406.15	1278.6	133.29
Standard deviation	0.979	2.288	3.110	6.510	0.367
Coefficient of variation	0.19	0.12	0.77	0.510	0.275
Condition					
Solvent	T H F	←	←	←	←
Flow rate, $\text{m}\ell/\text{min}$	1.4	1.2	1.0	1.4	1.0
Pressure, kg/cm <sup>2</sup>	40	30	←	70	30
Sample	P. S. Olygomer	2 % Acetone	5 % Benzene	←	DMP
Loop volume, $\mu\ell$	10	100	20	←	
Column	G 2000H8×1	GMH6×2	G 2000H8×1	G 2000H8×2	A—801×1
Detector	R 1	←	←	UV	UV
Chart speed, mm/min	20	60	20	←	0.5
Temperature	R. T.	←	←	←	←

これは、ポンプ容量をできるだけ小さくし速い繰り返し速度で作動させることができ、1ストローク当たりの吐出誤差を平均化させ、その結果流量の安定性が向上するという考え方のあらわれである。

しかし、制御型のポンプだけで比較すれば、803D型のポンプ容量は50  $\mu\ell$ と小さく、ポンプ回転数は他社の2倍であり、定流量性に関しては理論的にも実験的にも勝れていることがわかる。

しかし、リップルの制御が定流量性に悪影響を及ぼしているのではないかとも考えられるのでこの確認も行った。結果は、リップル制御を行った方が流量の安定性が向上することが判明した。これは、チェックバルブの閉じ切り速度等への影響が良い方向に作用しているものと考えられる。

### [3] 圧力変動の大きさの比較

無脈動ポンプと称するからには圧力変動の大きさがど

の程度軽減できているかを確認する必要がある。この評価では定量的な表現が難しいこともあって、他社品と比較したものを見た。

ここではまずダンバを用いず、電気的なリップル制御も加えないときのもの、つまりメカ部のみの比較と、各メーカーが指定している使用状態、つまり商品の形での比較を行った。結果をFig. 19, 20に示す。

この4機種のポンプの比較結果を簡単に述べておく。

この中ではPump Aの脈動が最も大きく、ダンバ(内容積2  $\text{m}\ell$ )とリップルに制御を併用しても、メカ部での脈動があまりに大きく、周期も長いことから吸収しきれない状態であった。

Pump Wもメカ部の性能はあまりよくないが、非常に長いコイル状チューブの組みあわせによるダンバ(内容積7.5  $\text{m}\ell$ )で効率よく脈動を吸収している。Fig. 20ではその結果として、特に低流量域での応答性が悪くなっ

**Table 3 Evaluation of flow stability—II  
(Single head pump)**

Pump	N T D	M	A
Volume, $\mu\ell$	20	20	139
Revolution, rpm/ $\mu\ell$ /min	100	100	7.2
Reading in chart from sample injection to peak top (mm)			
Run	1	1828.4	1599.0
	2	1827.6	1598.0
	3	1828.0	1598.5
	4	1827.7	1598.6
	5	1827.4	1598.2
	6	1827.7	1599.0
	7	1827.4	1598.6
	8	1827.4	1598.6
	9	1827.5	1598.7
	10	1827.4	1598.6
Average	1827.65	1598.59	1679.25
Standard deviation	0.327	0.311	4.474
Coefficient of variation	0.018	0.019	0.27
Condition			
Solvent	THF	←	←
Flow rate, $\mu\ell$ /min	1.2	1.4	←
Pressure, kg/cm <sup>2</sup>	60	70	40
Sample	2% Acetone	←	←
Loop volume, $\mu\ell$	100	←	←
Column	G 2000	←	GMH
	H 8×2	←	6×2
Detector	R I	←	←
Chart speed, mm/min	60	←	←
Temprature	R. T.	←	←

**Table 4 Effect of pressure feedback on flow rate stability**

Pressure feedback	Flow rate, $\mu\ell$ /min	Pressure kg/cm <sup>2</sup>	Coefficient of variation
On	1.0	50	0.11
Off	1.0	50	0.33

ているのがよくわかる。また、ダンパの組みあわせとして細いチューブ（内径約 0.1 φ）をポンプに内蔵させているので、つまりの原因となる懸念がある。

Pump L は、メカ部の性能は非常によいが、ダンパを持たず、脈動をおさえるための制御回路も持っていないので、最終的な商品の形での比較では、やはり他社のも

のより劣っている。

803D型では、メカ部の性能は非常に規則正しい周期の短い脈動のため、脈動をおさえる制御を加えたときの結果が、特に低流量域においてすぐれたものとなっており、ここでも、ストローク長を短くしポンプ回転数を上げたことが、よい結果として現れている。

#### [4] リップル補正とエンコーダ補正の効果

803D型では、リップル補正とエンコーダ補正を併用させていることはすでに[3]—(2)で述べた。

ここでは、その効果がどの程度のものかをみた。

これらの各々の結果は、制御部に付属している制御量調整ボリュームを変化させたときの効果をみたものである。(Fig. 21, 22)

エンコーダ補正よりもリップル補正の効果が大きいのがよくわかる。

Fig. 23 では、エンコーダによるカム回転角度（プラシジャの位置）検出により制御位置を変えることによって、その効果がどの程度変化するかをみた。その結果、基準信号を検出して120～130パルスから220パルスまでモータ回転を增速し、他を定速度で回転させるのが、最もよいと言える。ただし、このときのパルス数は、エンコーダとカムを連結するときの角度のずれ、流量、圧力等によっても大幅に異なり、特に重要な意味はもない。

ここではリップル補正だけの効果 (Fig. 23 (a)—上) は、エンコーダ補正だけの効果 (Fig. 23 (b)—下) よりも大きいことがわかる。

#### [5] 検出器ノイズへの影響

これまで脈動の大きさを圧力変動でみてきたが、ここでは実際に検出器と接続し、ベースライン・ノイズの大きさをみた。検出器には R I (示差屈折計) と UV (紫外吸収検出器) を用いた。

##### (1) RI 検出器との接続

R I の場合は、Ref.-stop の場合と Ref.-flow の場合について行い、カラムサイズは比較的脈動の影響を受け易いものを選択した。

Ref.-stop の場合は、Ref.-flow の場合よりも2～4倍程度影響を受け易いことがわかる。しかし、いずれの場合にもレンジメ8までは、ダンパを必要とせず実用できる。

##### (2) 高温型 RI との接続

高温用 R I は、常温用 R I よりもさらに送液ノイズの影響を受け易い。現状の高温型装置の送液部は、シングル・プランジャーポンプに3連のブルドン管式のダンパと細管を組み合せたものを採用している。

803D型でも無条件に接続できるまでには至らず、細管（内径 0.1 φ—2 m）をポンプの出口に付加する必要

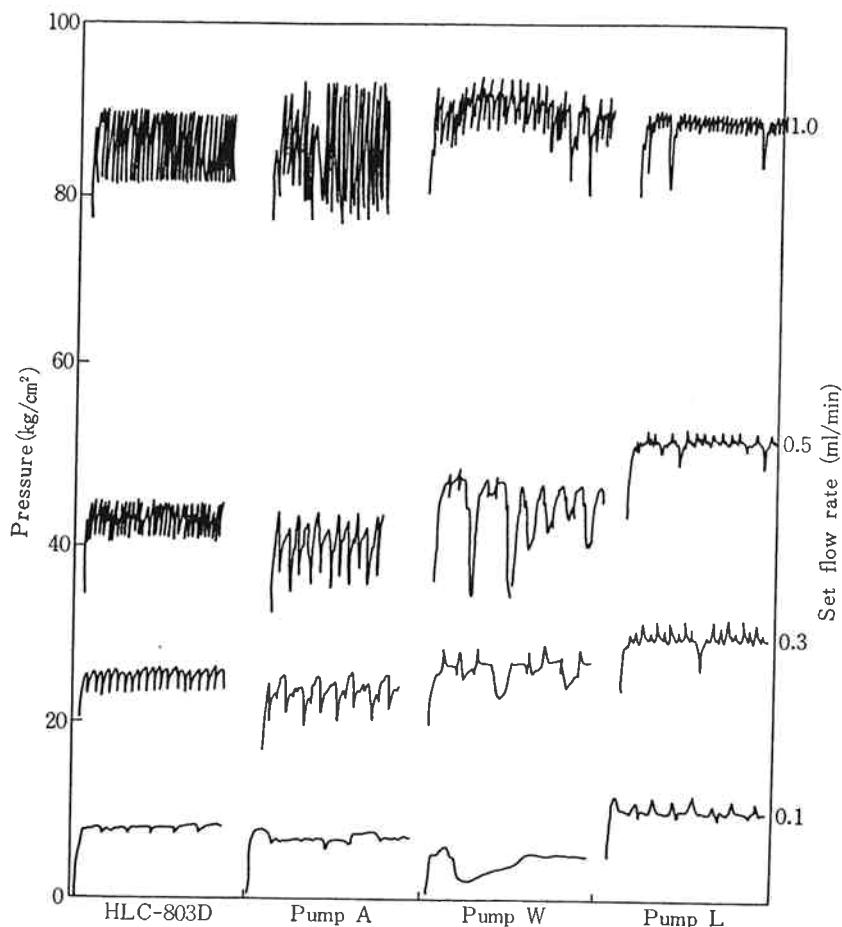


Fig. 19 Comparison of pulsation level [No controlled]

があった。Fig. 25 に現状装置のベースラインとの比較を示した。

### (3) UV 検出器との接続

UV 検出器は原理的にも送液ノイズの影響を受け難い。Fig. 26 のように、No-flow (ポンプ停止) の状態でのベースライン・ノイズと、流量 1.0 ml/min のときのベースライン・ノイズの大きさは変わらず、UV 検出器には無条件で接続できることがわかる。

### [6] グラジェント装置との接続

最後にグラジェント装置への接続の可能性の検討をした。

ここでは、溶媒混合による気泡の発生等グラジェント装置側に生じ易いトラブルを避ける意味で、溶媒にはメタノール／ベンゼンを用い、グラジェンタの関数信号とポンプ吐出側での溶媒混合の応答性をみた。(Fig. 27)

また、混合比率を固定したときのベースラインのうねり（混合比率が変化するか否か）についても確認した。(Fig. 28)

リニヤ・グラジェント、ステップ・グラジェントによる溶出位置の再現性という確認を終えていないので、定量的な形での表現はできないが、溶媒の混合曲線を重ね

あわせることによる再現性は十分であった。

溶媒の混合比率を一定（この場合は 1 : 1）に保ち、流量を変化させた場合 1.5 ml/min までは問題ないが 2.0 ml/min 以上、リップル補正 Off の状態では 0.5 ml/min 以上では、混合比率が不安定となることが判明した。

これらは、吸入側でのデッド・ボリューム（特に配管容量）が大きいに関与していると思われ、配管容量の全く異なる次回の商品化試作の段階で再度確認の必要がある。

## 5. 商品化計画

本ポンプは、HLC シリーズ商品「HLC-803D」のポンプ・ユニットとして商品化するが、今回の評価結果をもとに今後下記の要領ですすめる。

- 1) 筐体は「HLC-803」シリーズにあわせ、400(W) × 250(H) × 400(D) とする。
- 2) エンコーダによるプランジャーの位置制御は、コストと脈動除去率の大きさを考え、採用しない。
- 3) 送液システムとしての条件を満足させるため、バルブ類（試料注入バルブ、ドレインバルブ、配管切替バルブリサイクル／フラクションバルブ）を付加し、Fig. 29

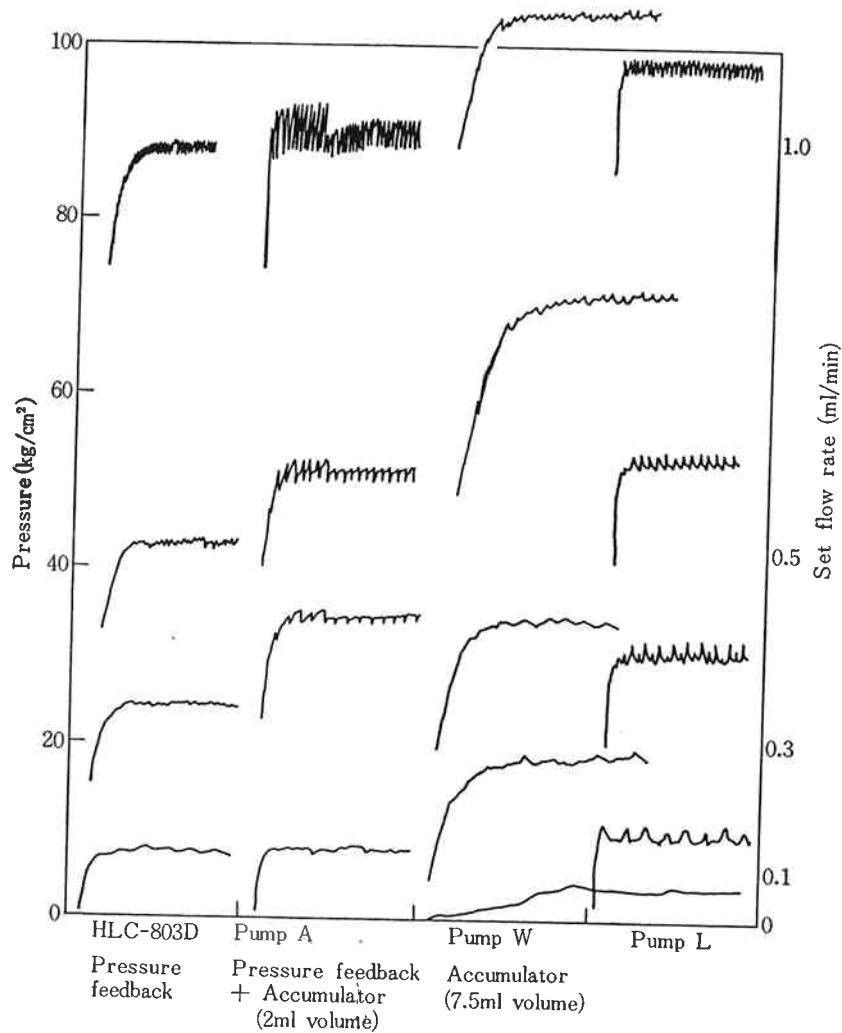
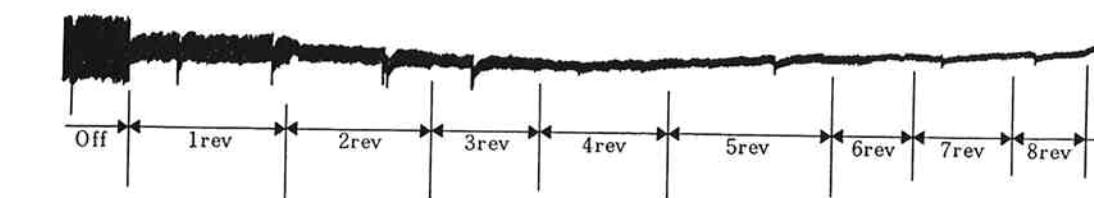
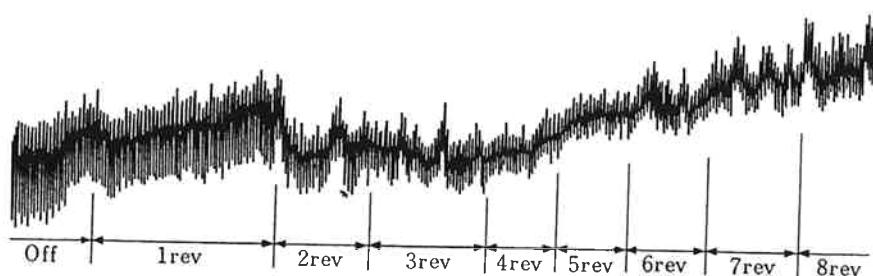


Fig. 20 Comparison of pulsation level [Controlled]



(a) Pressure feedback control

Fig. 21



(b) Encorder compensation

Solvent ; Methanol  
Load ; Dummy tube

Flow rate ; 1.0  $\text{ml}/\text{min}$   
Chart speed ; 10  $\text{mm}/\text{min}$

Pressure ; 100  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 1  $\text{kgf}/\text{cm}^2/\text{div}$

Fig. 22 Effect of pressure feedback controll and encorder compensation on pulsation level

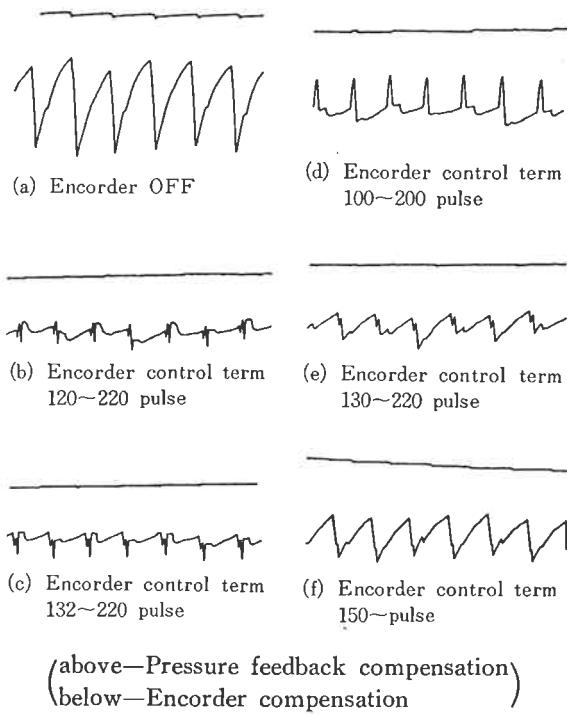


Fig. 23 Comparison of pulsation level by encoder compensation and that by pressure feedback compensation

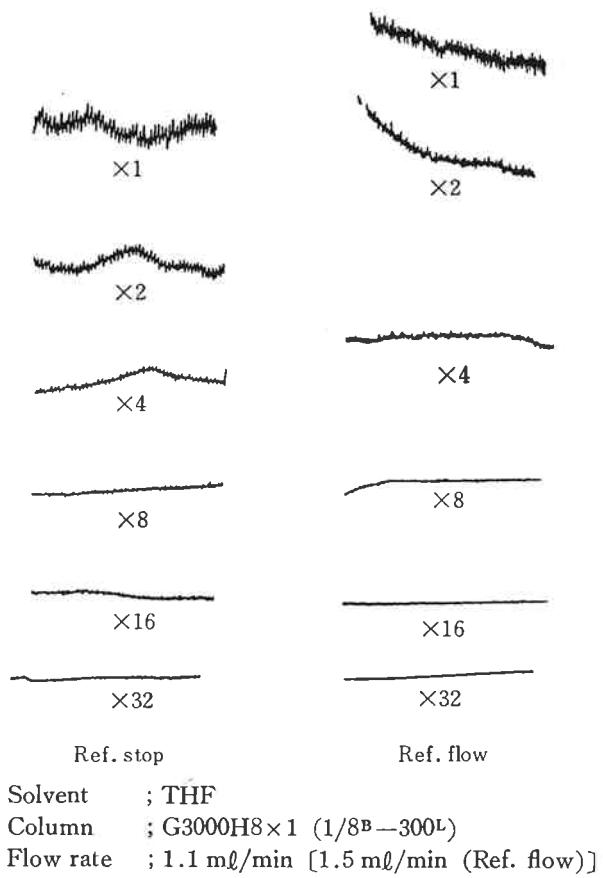


Fig. 24 Detector noise (HLC-803D+RI detector)

のような配管ラインとする。

4) ポンプ・コントロール・パネルは、デジタルの圧力表示、プッシュ式のスイッチ等を採用し、操作性を向上させる。

5) 幅広い応用を考え、流量設定、上下限の圧力設定、リミット信号等を外部から制御することも可能にさせる。

## 6. 「HLC-803D」としての特徴

今回の試作機の評価結果と、商品化計画をあわせて考え、「HLC-803D」の特徴と題して最後のまとめとする。

### (1) 流量の安定性がよい

1) 流量のレンジ・アビリティをおさえ、分析専用ポンプとしたため、低流量域(1.0 ml/min 以下)でモータの回転が安定し、応答性が向上している。

2) チェック・バルブのボールが確実に着座するための休止時間を用いたカム曲線のため、確実なチェックングができる。

### (2) 高吐出圧力が可能である。

ボール・ガイドを、ボール・ストップと一体化構造の金属製としたため、高い背圧に対しても変形することができない。

### (3) 脈流が非常に小さい

特殊カム、高応答性DCモータ、リップル制御回路の組み合わせにより、ダンバを用いず高度なパルスフリーを実現した。

### (4) 小デッドボリューム

1) ポンプ容量が小さく、ダンバを持っていないので、ポンプ・ユニットとしてのトータル容量が小さいため、グラジェント、リサイクルが可能。

2) コンタミのないタンジェンシャル・フローイン構造の圧力センサ採用による、グラジェント、リサイクルの再現性が向上。

### (5) 操作性がよい

1) 流量設定が 0.01 ml/min 単位で設定が可能であり、微小流量の調整が可能。

2) プッシュ式スイッチの採用により、条件変更の操作が容易。

3) 「PURGE」スイッチの追加で溶媒交換操作が

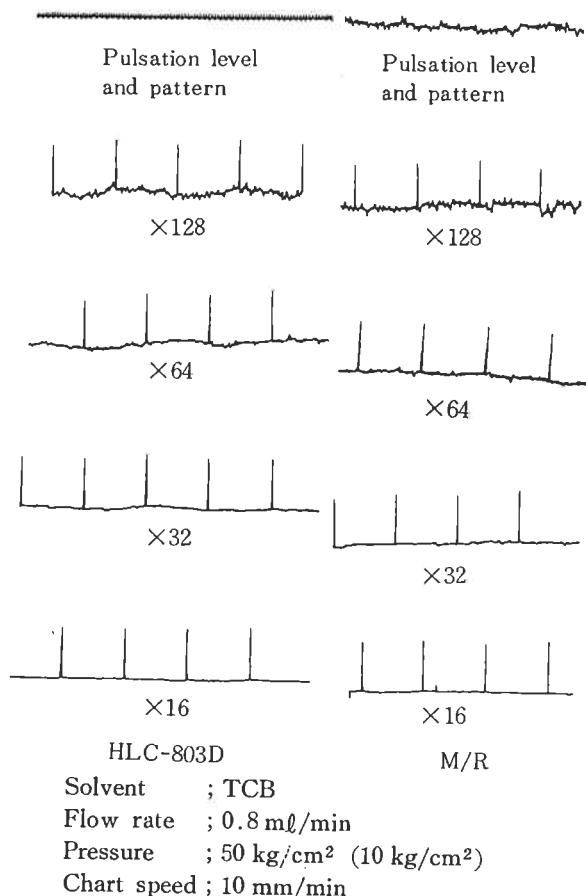


Fig. 25 Detector noise (HLC-803D+High temperature RI detector)

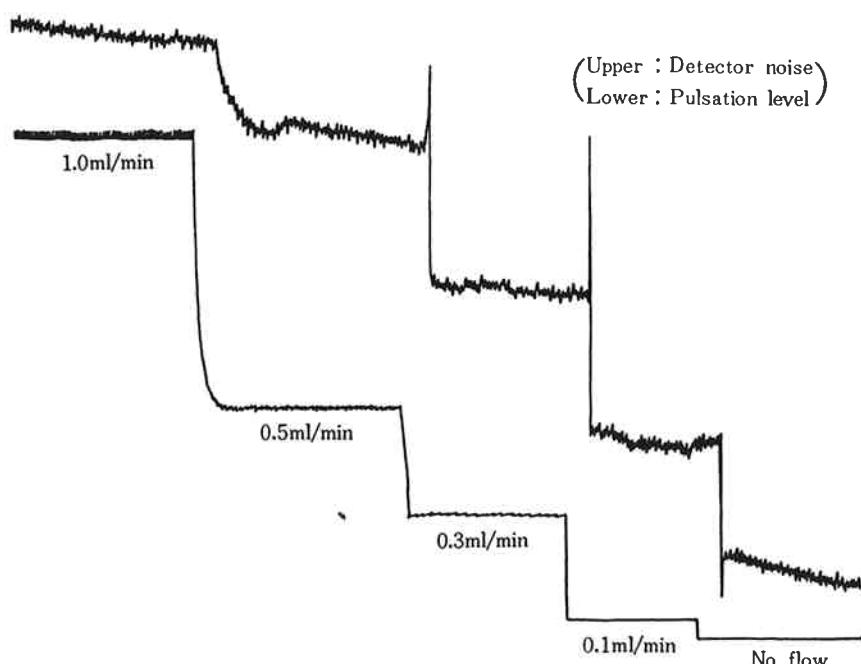


Fig. 26 Detector noise (HLC-803D+UV Detector)

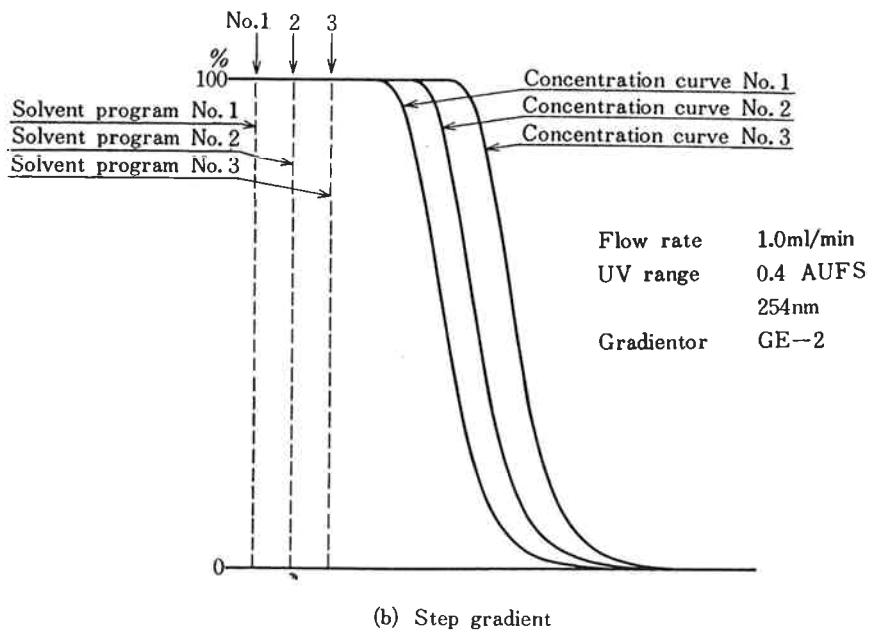
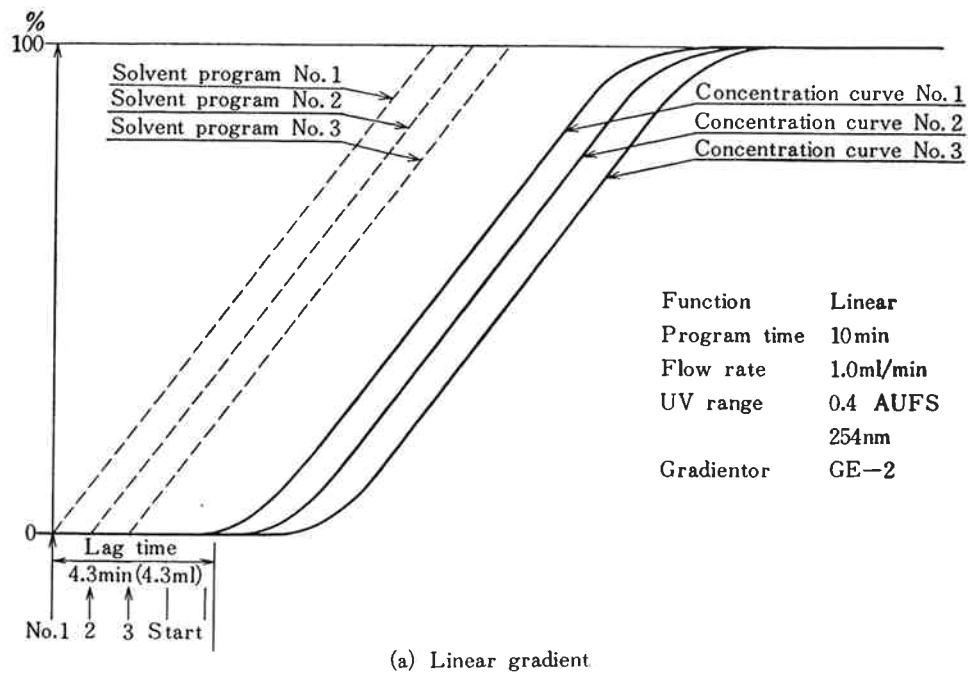
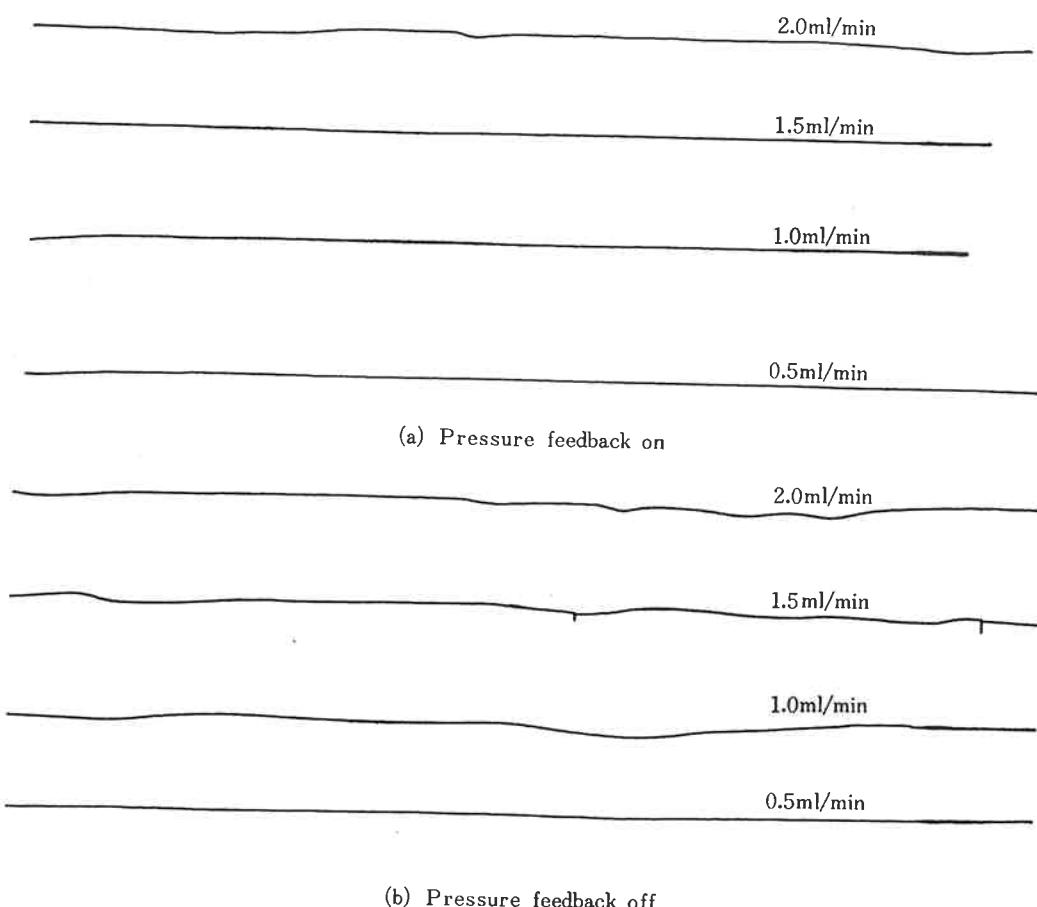
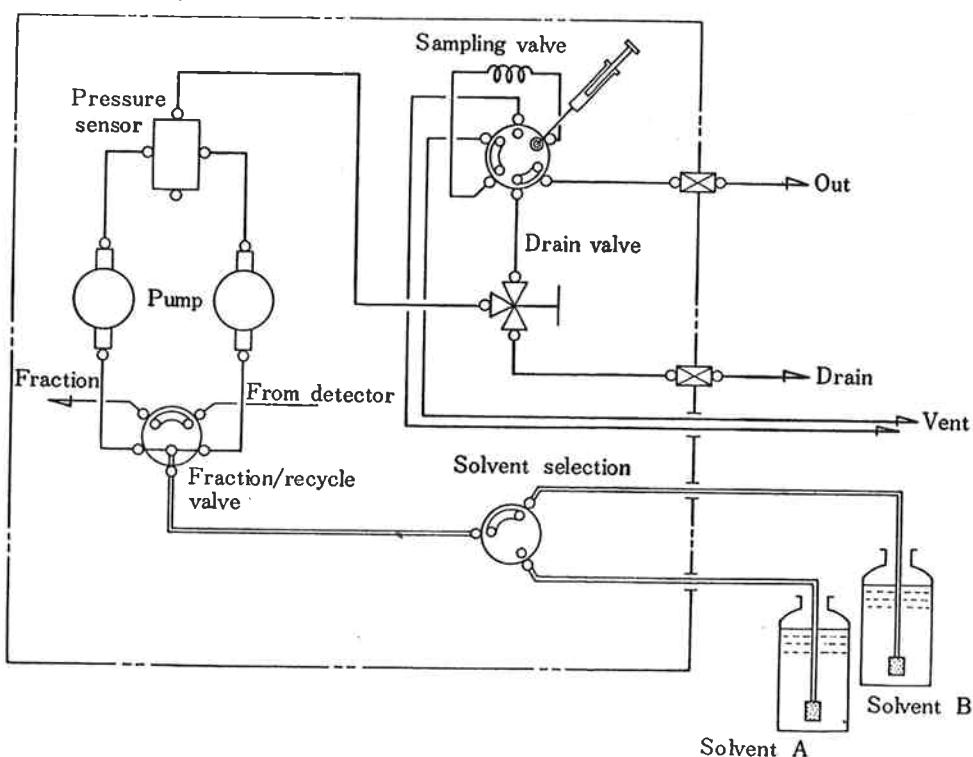


Fig. 27 Concentration profile available with gradient device



Solvent ; Methanol and Methanol/Benzene      Detector ; SF-770, 254 nm, 0.4 AUFS  
 Mixing ratio ; 50%      Chart speed ; 10 mm/min, 0.004 AU/div

**Fig. 28** Effect a mixing ratio when the flow rate is varied in one pump gradient method (HLC-803D+GE-2)



**Fig. 29** Schematic diagram of HLC-803D

容易

(6) 多機能

- 1) 定流量制御と定圧制御のモード選択が可能
- 2) 試料注入バルブ、ドレインバルブ、溶媒選択バルブリサイクル／フラクションバルブを標準付加
- 3) 外部からのコントロールが可能

(7) 安全

- 1) 上下限のリミッタを付加
- 2) ページ操作は短時間2度押しを採用

(8) 長寿命

- 1) ボールガイドが金属性のため、溶媒による膨潤変形がない。

2) 減速部はヘリカルギヤ方式なので伝達効率がよく、摩耗がない。

(9) 保守性がよい

- 1) ボールガイドが金属性のため分解が容易であり、組み付け時の個人差による性能への影響がない。
- 2) プランジャのクロスヘッド部や主要ペアリングはオイルレスタイプのため、定期的な注油は不要。
- 3) 減速部はヘリカルギヤ方式のためオイルバスを不要とし、定期的な供油やオイルもれの心配がない。
- 4) 引き出し式の筐体のため、ポンプ内部のチェックや、試料注入バルブのループ交換が容易。

5) 圧力モニタ用端子が標準で付加されているのでポンプの性能チェック、圧力表示等の点検・較正が容易。

## 7. 市場商品との仕様の比較

ここで、これまでの評価結果と商品化計画をあわせて現状の市場商品との比較を参考の意味で Table 5 (次頁) に示した。

## 8. おわりに

今回の「HLC-803D型」ポンプ完成の陰には、ポンプとしての基本性能を支配するチェックバルブやプランジャシール等に関する長期間を費しての追究があり、

その結果本ポンプの先駆的役を果したとも言えるNTD型シングル・プランジャ型ポンプの誕生があったことをここに付記しておく。

今回は本装置を用いた応用例、リサイクル効率、グラジェントを用いた詳細なデータまでは触れることができなかった。また機会があれば紹介したい。

最後に、本装置の開発、製造に御協力いただいた日機装株技術部開発課の秋葉様をはじめ日機装株の皆様に感謝致します。また、数々の助言をいただいた企画研究所HLC開発室の皆様に感謝致します。

## 文 献

- 1) Ishii, Asai, Hibi, Jonokuchi, Nagaya; *J. Chromatogr.*, 144, 157 (1977).
- 2) “第5回東洋曹達 GPC/LC 研究会予稿集” (1980).
- 3) O. Mikeš, P. Štrop, J. Sedláčková; *J. Chromatogr.*, 148, 237 (1978).
- 4) 馬場, 竹島, 橋本; “東洋曹達研究報告”, 22, (2), 97 (1978).
- 5) Nester, Faust; *Liquid Chromatogr. Appl. Bull.*, (1969).
- 6) L.K. Porter; *J. Chromatogr.*, 5, 330 (1961).
- 7) Altex Model 110A *Instruction Manual*
- 8) Varian Model 5000 LC *Operators Manual*
- 9) J.F.K. Huber; *J. Chromatogr. Library*, 13, 47 (1978).
- 10) Waters Model 45 LC *Catalog*
- 11) Hitachi Model 635 LC *Catalog*
- 12) Jasco Twinkle LC *Catalog*
- 13) LDC Constameric *Instruction Manual*
- 14) Mori, Mochizuki, Watanabe, Saito; *Pumping system for HPLC*, American Laboratory (1977).
- 15) “理化学便覧基礎編”, 丸善, 688 (1975).

Table 5 Comparison of general specification

Pump	HLC-803D	W	A	L	H	N
General specification						
Flow rate, ml/min	0.01~9.99	0.1~9.9	0.01~10.0	0.1~10.0	0.1~20.0	0.1~9.9
Flow rate stability	±0.3%	±1.0% or ±0.005 ml/min	±1.0% or ±0.005 ml/min	±0.3% ±2.0% 420	±1.0% or ±2.5% or ±0.03 ml/min 500	±1.0% or ±2.5% or ±0.05 ml/min 500
Flow setting accuracy	±0.3%	±1.0% or ±0.005 ml/min	±1.0% or ±0.005 ml/min	±0.3% ±2.0% 420	±1.0% or ±2.5% or ±0.03 ml/min 500	±1.0% or ±2.5% or ±0.05 ml/min 500
Output pressure, kg/cm <sup>2</sup>	500	420	700	420	500	500
Pressure limit	High, Low	High	High	High, Low	High	High
Pressure sensor	Flow through	Flow through	Flow through	Flow through	Flow through	Flow through
Accumulator	×	Tube 7.5 ml	Spiral tube 2 ml	Flow through	Flow through	Flow through
Size (W) × (H) × (D)	400 × 250 × 400	267 × 206 × 298	410 × 280 × 330	290 × 143 × 527	530 × 560 × 590	210 × 450 × 355
Weight, kg	28.0	13.6	22.5	12.0	60.0	29.0
Pump specification						
Plunger diameter, mm	3.175	3.175	4.762	3.175	Digital SW	Digital SW
Plunger stroke, mm,	8	12.7	5.6	12.7	Digital SW	Digital SW
Pump volume, μl	128	200	200	200	Stop	Stop
Plunger arrangement	Parallel	Parallel	Parallel	Opposite	Stop	Stop
Cam wave	Cylindrical	Gear	Cylindrical	Disk	Analog	Analog
Motor	DC	Step	DC	DC	Digital	Digital
Controller						
Flow rate setting	Digital SW	Digital SW	Digital SW	Ten key	Ten key	Ten key
Pressure limit setting	Digital SW	Potentiometer	Potentiometer	Stop	Stop	Stop
High limit action	Pressure control	Pressure control	Pressure control	Stop	Stop	Stop
Low limit action	Stop	×	×	Stop	Stop	Stop
Pressure indicator	Digital	Digital	Digital	Analog	Analog	Analog
Lipple control	○	○	○	○	○	○
Compressibility compensation	○	○	○	○	○	○
External operation	○	○	○	○	○	○
Suction port connection	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>
Delivery port connection	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/8 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>	1/16 <sup>B</sup>
Solvent selection	○	○	○	×	○	○
Drain valve	○	○	○	○	○	○
Sampling valve	○	○	×	×	○	×