

---

報 文

---

## 高温分子排除クロマトグラフ (HLC-8121GPC/HT) の開発

植 松 原 一  
佐 藤 達Development of High Temperature Gel Permeation Chromatograph  
HLC-8121GPC/HTGen-ichi UEMATSU  
Toru SATOH

A high temperature gel permeation chromatograph HLC-8121GPC/HT has been developed, which is designed on the concept of stable analysis, high sensitive detection, and reduction of starting time, with special emphasis on safety. New mechanisms and multiple guard systems have been adopted as the measures against organic solvent leakage, unusual temperature rising, and static electricity so that the machine system can be stopped whenever any trouble may happen. To realize stable analysis by minimizing troubles, a new mechanism has also been introduced into the autosampling system.

Conventional high temperature chromatograph takes 8 hours to start for first analysis, but this model allows it to reduce to 3 hours by adopting a new temperature controlling system. In practical analysis, this new system assures reproducibility  $CV=0.05\%$  or below for RT and 1% or below for MW. It also assures day to day variation  $CV=0.03\%$  or below for RT and 0.5% or below for MW.

As a module to the main system, a semiautomatic pretreatment system has been developed, which allows to carry out dissolution and filtration simultaneously.

## 1. はじめに

高温分子排除クロマトグラフィ（以下、高温GPCと略す）は常温GPCの条件では溶解しないポリエチレン、ポリプロピレンといったポリオレフィン類やエンジニアリングプラスチックの分析に使用され、最高180°Cでの分析を可能とする装置である。

当社においては、高温GPCはHLC-811として1978年に発売されて以来、新規開発／商品化は行われてこなかった。これは、高温GPC装置は使用温度が高いことから、故障の頻度が高く、上市後のメンテナンスに手間がかかることが最大の要因であった。しかしながら

ら、GPC関連商品は、常温GPC装置（HLC-8120 GPC）及びカラムとともに、優位性を持った商品群となっている。

高温GPCの市場は、WATERS社のほぼ独占になっている。しかし、トラブルの多さ等、多くの問題を抱えており、ユーザの満足度は必ずしも高いものではない。高温GPCはポリオレフィンの分子量測定では、必須の装置であり、これらの問題を解決できれば十分利益の得られる商品となることが期待できる。

そこで、弊事業部の基幹事業であるGPC事業を更に発展させるため、故障が少なく安全性に配慮した、高温GPC装置HLC-8121GPC/HTを開発／商品化した。

## 2. 開発コンセプト

今回の開発にあたっては、以下の項目をコンセプトに設定し実施した。

### ① 安全設計

→PL (製造物責任法)、

CE (Comunité Européen) 対策

### ② 故障率の低減

→競合品対策、運転効率のアップ

### ③ 感度アップ

→競合品対策、将来のカラムのマイクロ化への対応（溶媒消費量の低減）

### ④ 立ち上げ時間の大幅な短縮

→競合品対策、運転効率のアップ（従来は8時間）

## 3. 装置概要

装置の外観をFig. 1、流路図をFig. 2に示す。本装置は送液部、カラムオーブン部（検出部を含む）、オートサンプラー部、廃液部及び操作部で構成される。操作部はできるだけ簡便にするために、制御に関するキーのみを本体に設け、パラメータ設定等はパソコンで行うように切り分けを行った（Fig. 3）。

高温GPCは使用温度が最高で180°Cに達すること、移動相として使用する溶媒が塩素系芳香族化合物（o-Dichlorobenzene、ODCB）であり有害な溶媒であることから、安全性を第一とした設計にした。また、

ISO14000に代表されるように、近年、環境に対する配慮が要求されるようになりつつあることから、環境に対する配慮も行った。

以下、ユニット毎に詳細に説明する。

### [1] 溶媒ストッカ

溶媒ストッカは溶離液を収納し、温度を一定に保つためのものである。溶離液容器は市販のガロン瓶を直接加熱するため、破裂時でも危険が生じない構造とした。

ストッカの内槽を完全防水（パッド式）にし、この空間に温風を循環させる方法を採用した。ストッカの容積は溶媒瓶が完全に破壊し、全量が漏れ出しても、ストッカ外部には漏れ出ないようにするために、3 L以上の容積を確保した。

### [2] 送液部

送液部はポンプ、アキュムレータ、圧力計、抵抗管、ストップバルブ及び流路切り替えバルブで構成される。ポンプ、アキュムレータ、圧力計、抵抗管は外気温が変動しても安定した動作が可能なように温風循環式のオーブン（システムオーブン）内に収納した。ポンプは2台搭載し、リファレンスフローでの分析を可能とした（屈折計のドリフトを最小に抑える目的。なお、バルブ切り替えにより、リファレンスストップによる分析も可能）。

高温GPCは長期連続運転されることが多いため、特に、ポンプに対しては安定性が要求される。そこで、

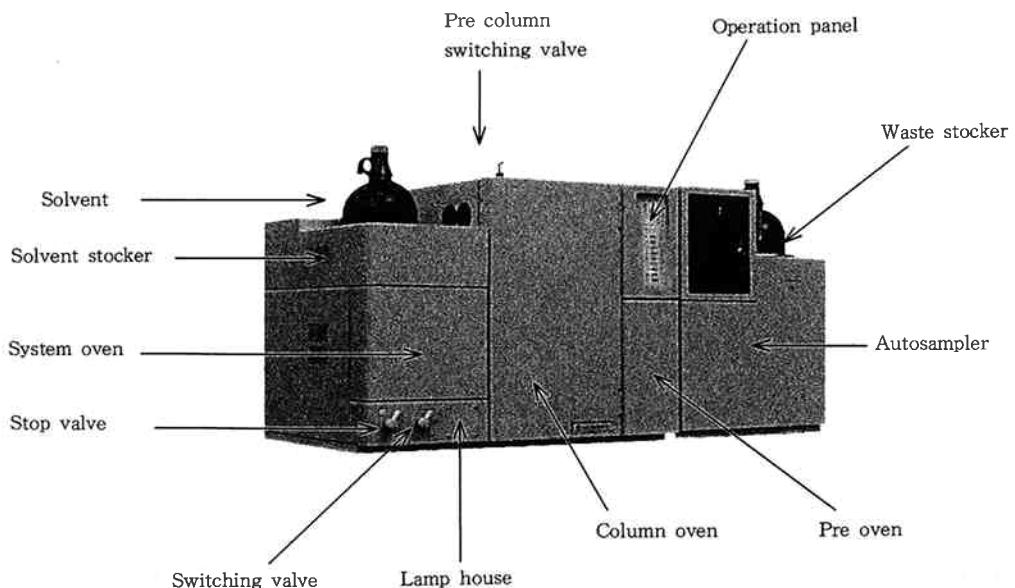


Fig. 1 The TOSOH HLC-8121GPC/HT for Characterization of Polymers at High Temperature.

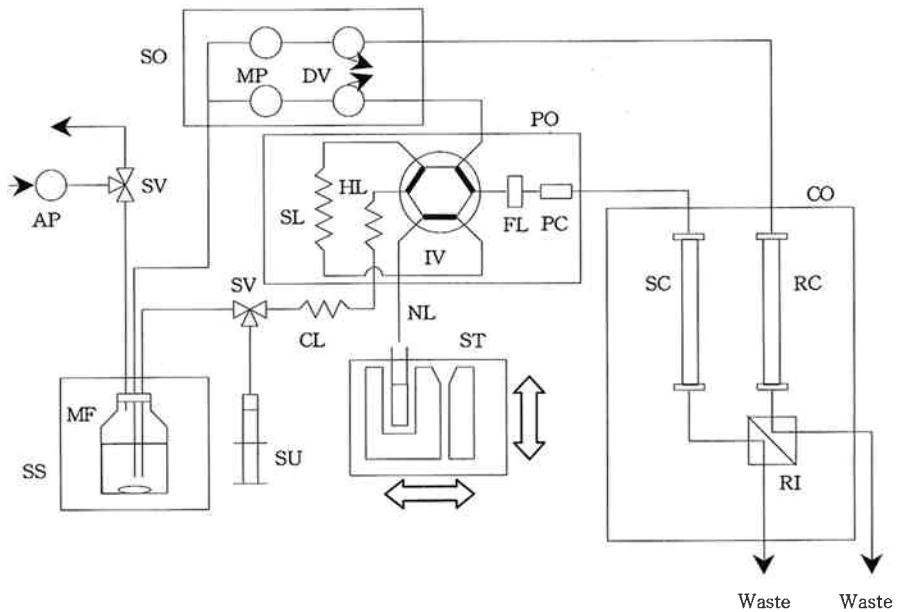


Fig. 2 Block Diagram of TOSOH HLC-8121GPC/HT.

AP : Air pump, CL : Cooling loop, CO : Column oven, DV : Drain valve, FL : Line filter, HL : Heating loop, IV : Injection valve, LS : light scattering detector, MP : Pump, NL : Sampling needle, PC : Pre column, PO : Pre oven, RC : Reference Column, RI : Refractive index detector, SC : Sample Column, SL : Sampling loop, SO : System oven, SS : Solvent stocker, ST : Sampling table, SU : Syringe unit, SV : 3-way solenoid valve

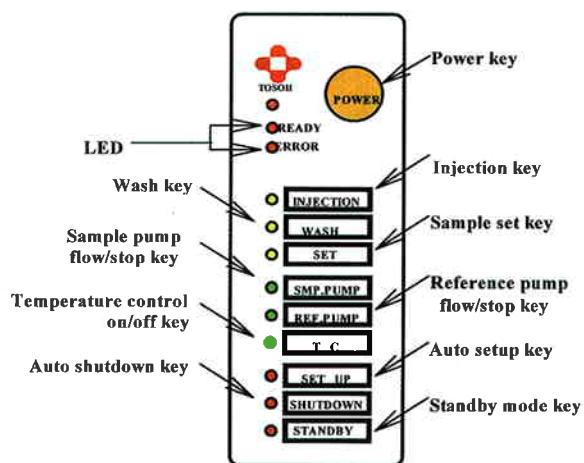


Fig. 3 Operation Panel of TOSOH HLC-8121GPC/HT.

本装置のポンプの選定にあたっては、安定性を第一に選択した。ポンプ性能としてはデュアルプランジャタイプの機種が最も高性能であるが、チェック弁トラブルが多い。シングルタイプではクイックリターンタイプのものが脈動が少なく高性能とされるが、加速動作があるため、どうしてもチェック弁トラブルが発生し

やすい。そこで、性能的には劣るもの、動作が一定で緩やかなレシプロタイプのシングルポンプを選定した。しかし、レシプロタイプのポンプは以下の欠点を有する。

- ① 吸引と吐出時間が同じであるため、脈動が大きい。更に脈動は負荷圧に依存しないで一定である。
- ② 負荷圧力により実流量が変化する。

高温GPCではカラムの圧力が殆ど立たないため(約0.5MPa (5 kg/cm<sup>2</sup>))、レシプロタイプのポンプを使用すると、脈動率が高くなり、検出器信号に悪影響を及ぼす。そこで、分析カラムの手前に抵抗管を挿入し、システム全体の圧力を常に5 MPa (50kg/cm<sup>2</sup>)以上に維持することで、脈動率を抑える方法を採った。圧力は、カラムのみにかかる圧力 (P1で測定) とシステム全体にかかる圧力 (P2で測定) の両方がモニタできるように、ポンプの出口と抵抗管の出口にそれぞれ圧力計を設置した (Fig. 4 参照)。

②に関しては、圧力補正を実施することで解決した。GPCでは、分析中に負荷圧が変動することは殆ど無いため、予め算出しておいた補正值を最初に立ち上げた際に入力するだけで、設定流量と実流量を一致させることができる。

### [3] プレオーブン

プレオーブンは予熱コイル、ラインフィルタ、プレカラム等を収納、温調するユニットとなっている。通常のクロマトグラフでは、これらの部品はカラムオーブン内に設置するのが一般的であるが、高温で使用する場合、以下の問題がある。

- ① 試料の温度と分析カラムの温度が微妙に異なり、試料流入されるとオーブン温度が変動し、検出器

に影響を与える。

- ② 予熱コイルは室温部分と直接接しているため、室温の変動によりプレコイルの温度も変化し、検出器に影響を与える。
- ③ プレカラムのみを交換した場合でも、システム全体の平衡が崩れ、再安定化に膨大な時間を要する。

そこで、本装置では、分析カラム、屈折計光学部以外の部品に関しては、別のオーブン（プレオーブン）を作製し、これらの影響を最小に抑える方法を採用了。

### [4] カラムオーブン

カラムオーブンは高温に対する危険要素、有機溶媒漏洩に対する危険要素等、本装置の中で最も危険要素の高いユニットとなっている。そこで、いくつかの新規の安全対策を取り入れた。

第1に、オーブンの構造の見直しを実施した。通常のオーブンは、板金を溶接して直方体に組み上げ、内槽を形成している。それぞれの板金はスポット溶接で接続されているため、槽内で大量の液漏れが発生すると、かなりの量が断熱材にしみ込んでしまう。そこで、下から3cmまでは全面溶接とし、漏洩液が断熱材にしみ込むのを防止した(Fig. 5)。更に、内槽の底面を後ろに僅かに傾斜させ、その低部にドレインポートを配し、漏洩液を速やかに高温状態のオーブン内から排出される構造にした(Fig. 6)。

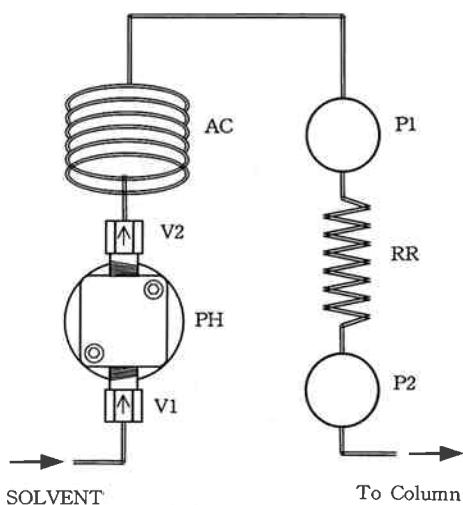
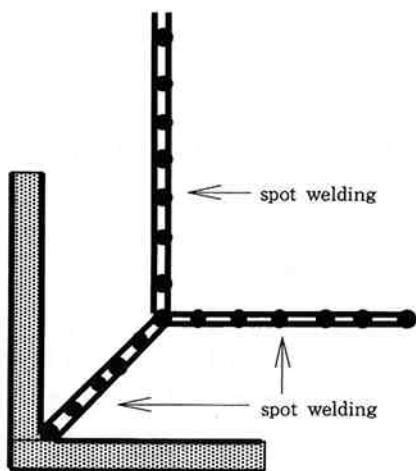


Fig. 4 Block Diagram of Pumping System.

AC : Accumulator, PH : Pump head, P1 : Pressure gage, P2 : Pressure gage, RR : Restrictor, V1 : Check valve (suction), V2 : Check valve (delivery),

a.



b.

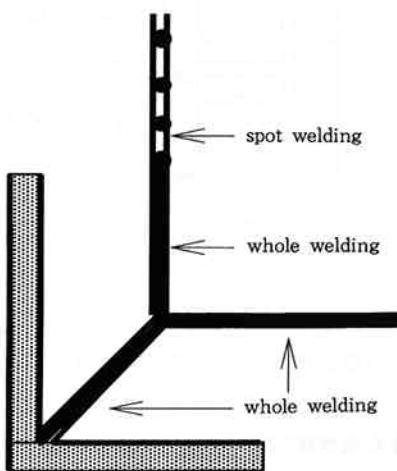


Fig. 5 Structure of Column Oven 1

a. Conventional Oven b. HLC-8121GPC/HT

その他、以下の安全対策を施した。

- ① ガスセンサを2個並列に配置し、万一、1個のセンサが故障しても、確実にシャットダウンできるように配慮した（既存の装置は、ガスセンサ1個）。
- ② ヒータON/OFFのドアスイッチの位置を、筐体内部に変更し、ユーザの誤操作を防ぐように配慮した（既存の装置は、筐体正面に配置）。
- ③ オープンドアの戻り防止機構を採用。作業時の火傷を防止した（既存の装置は、戻り防止機構なし）。
- ④ オープンドアの開放角度を広角度に変更。作業時の火傷を防止した。

#### [5] オートサンプラ

オートサンプラ部は機械的な動きが多く、故障が発生しやすい部位とされている。特に高温の試料や洗浄液を吸引／吐出させる機構でトラブルが発生しやすい。そこで、これらの故障が発生しにくい新機構を開発した。

試料の吸引／吐出をさせる機構をFig. 7に示す。シリジユニット、3方電磁弁、2つの熱交換ループ、注入バルブ、ニードル、サンプルテーブルで構成される。サンプルテーブル、注入バルブ及び1つの熱交換ループは高温状態（～180°C）に保たれている。シリジユニット、3方電磁弁、1つの熱交換ループは室

温下に配置されている。試料を注入する場合は、まず、洗浄工程を行う。この行程では、シリジが上昇し洗浄液がニードルの先端から排出される。洗浄液は初め室温であるが、熱交換ループHLにより高温状態になり、これにより室温のニードルも高温状態に加熱される。この状態で、試料の吸引を行う。この際、加熱された洗浄液はシリジ方向に流れるが熱交換ループCLにより冷却され室温状態まで戻る。この状態でバルブを切り替え試料をカラムに注入する。この機能により、故障の多いシリジユニットを高温状態に配置しなくても、高温の試料、洗浄液を取り扱うことが可能となり、この部分での故障頻度を大幅に下げられる期待される。

次に、サンプルテーブルの模式図をFig. 8、Fig. 9に示す。通常のオートサンプラはサンプルテーブルが固定で、吸引ニードルがX-Y-Z方向に動作しサンプリングを行うのが一般的である。しかし、高温GPCでは、バルブとニードルの接続にフレキシブルな樹脂のチューブを使用すると耐熱性、耐久性で問題が発生する可能性が高い。そこで、ニードルが固定で、サンプルテーブルが移動する方式を開発した。サンプルテーブルは円筒形のアルミブロックで構成される。内周に8点、外周に8点の試料ポート、中央にドレインポートを配している。アルミブロックにはヒーターが埋め込まれ最高180°Cまで温調が可能となっている。

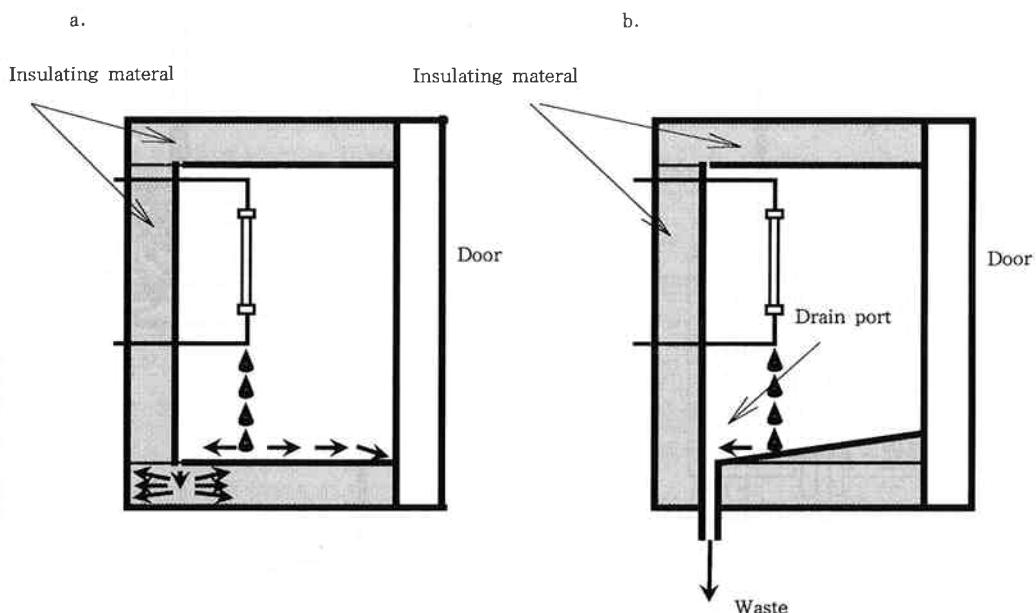


Fig. 6 Structure of Column Oven 2  
a. Conventional Oven b. HLC-8121GPC/HT

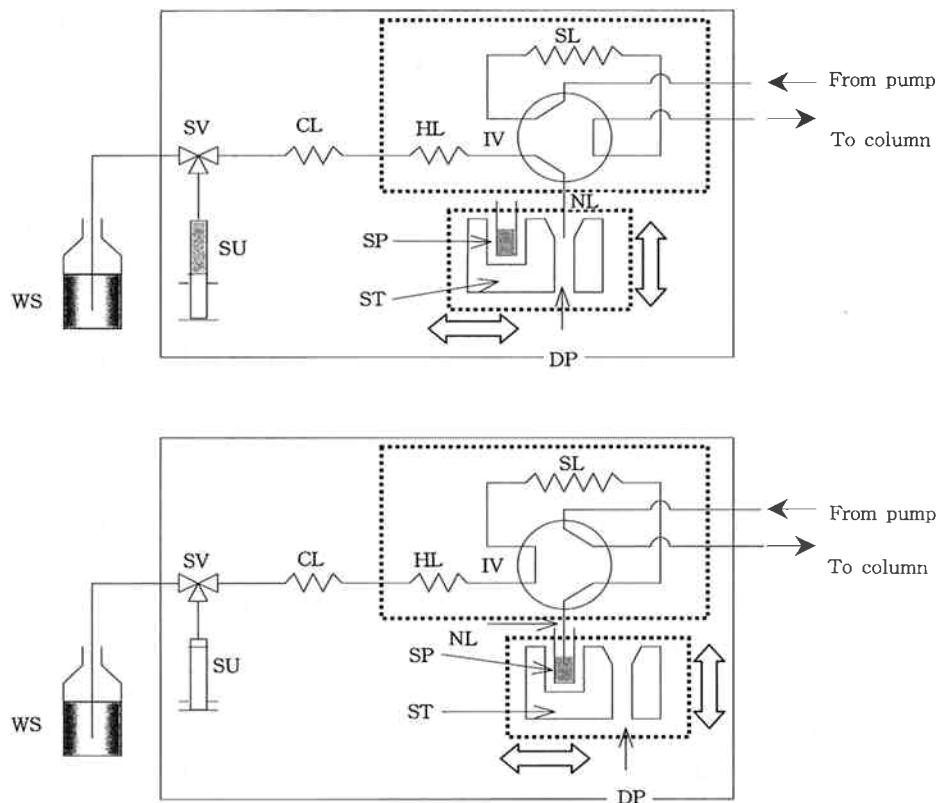


Fig. 7 Block Diagram of Sampling System.

CL : Cooling loop, DP : Drain port, HT : Heating loop, IV : Injection valve,  
 NL : Sampling needle, SL : Sampling loop, ST : Sampling table,  
 SU : Syringe unit, WS : Washi Solvent, SV : 3-way solenoid valve,

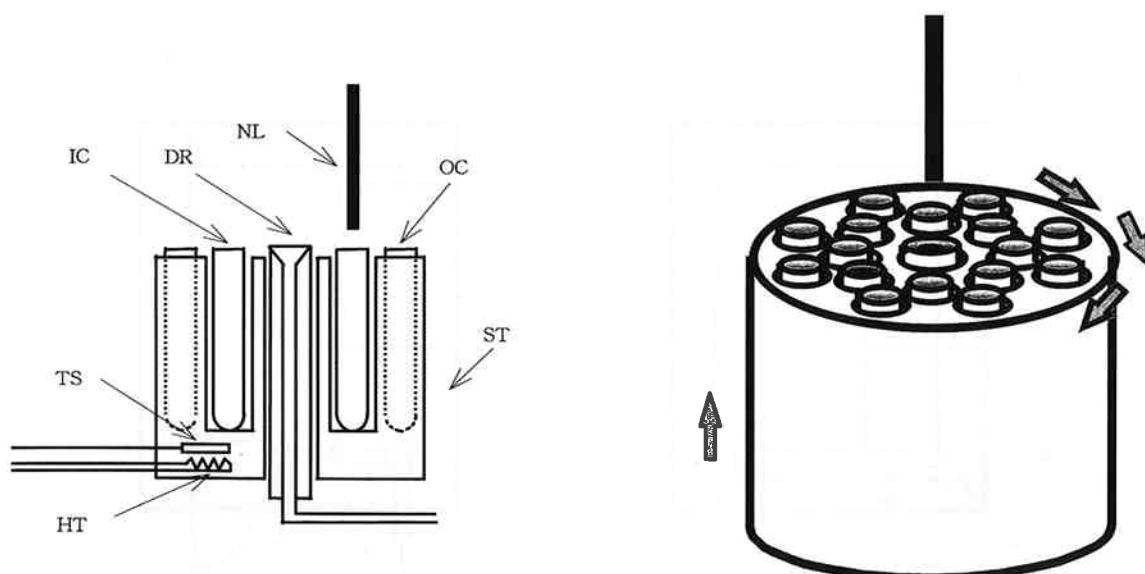


Fig. 8 Structure of Sampling Table.

IC : Inner sample port, OC : Outer sample port,  
 DR : Drain port, HT : Heater, NL : Sampling needle,  
 ST : Sampling table, TS : Temperature sensor,

Fig. 9 The Motion of Sampling Table.

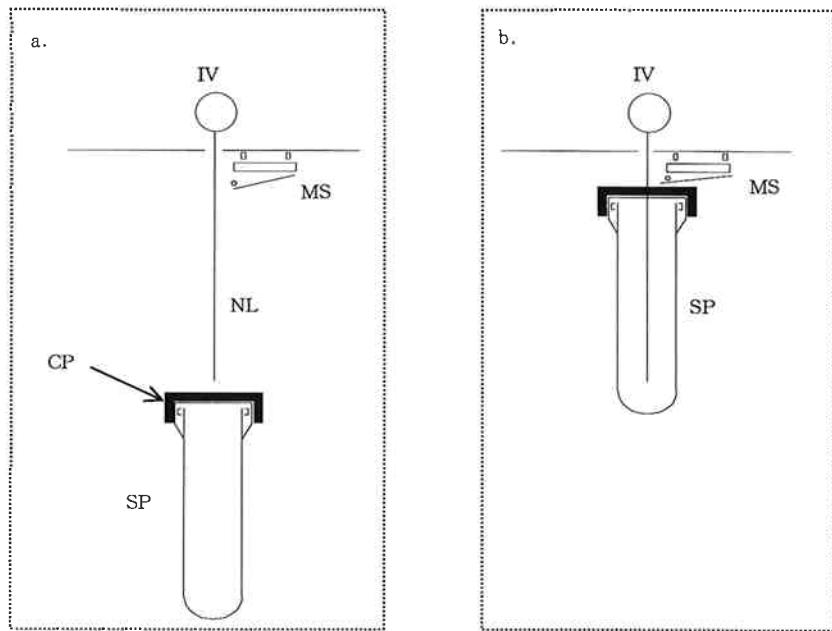


Fig. 10 The Motion of Sampling Cup.

a. Stand-by Position, b. Sampling Position

CU : Sample cup, IV : Injection valve, MS : Micro switch, NL : Needle, SP : Cap

サンプルテーブルはX方向、Z方向及び回転方向に動作し、試料を選択し吸引を行う。

また、通常のオートサンプラの場合、First No.とLast No.を入力し、分析を開始させる。このような煩雑な操作を無くすため、サンプルカップ認識機構を搭載した(Fig.10参照)。ニードル上方に接点スイッチを配し、試料がセットされているか認識できるようである。試料がセットされている場合、吸引動作によりテーブルが上昇すると、接点スイッチがONになり、試料がセットされていることを認識し、吸引注入動作を行う。試料がセットされていない場合、吸引動作によりテーブルが上昇しても、接点スイッチがONにならないため、試料がセットされていないと認識し、洗浄操作のみを行い、試料の注入は行わず、分析を停止する。この機構により、試料を#1のポートから順番にセットするだけで分析の開始を可能とした。

高温GPCでは有害な溶媒を使用するが、殆どのユニットではトラブル発生時以外は密封系で使用されることから、溶媒ガスが大量に発生することはない。しかし、オートサンプラ部だけは開放系で高温の溶媒を取り扱うため、溶媒ガスが発生し易い。既存の高温GPC装置は、オペレータの健康を守るために、装置全体を局所排気できるチャンバに収納し、オペレータが接触しないように配慮している。しかしながら、これ

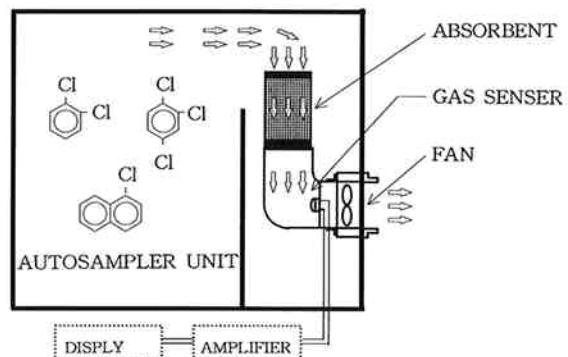


Fig. 11 Structure of Sampling Unit.

では、発生したガスを、大気に放出しており、環境に対しても悪影響を及ぼしている。

本装置では、発生するガスをシステム内で除去できる装置を組み込んだ。Fig.11に模式図を示す。オートサンプラ部を他のユニットと完全に分離し、他のユニットにガス成分が拡散しないようにした。除去装置は吸着剤、ガスセンサ、ファン、アンプ及び表示器で構成される。溶媒ガスは吸着カートリッジに導かれ、除去される。除去の度合いをガスセンサでモニタすることができる。

#### [6] 検出部

屈折計はカラムオープン内に収納する構造を採った。

これは、以下の理由からである。

- ① 屈折計が温度に敏感である。
- ② カラムと検出器の間で、温度の低下により試料の析出を防止する。
- ③ 死容量 (void volume) を少なくする。

しかし、光源、光量センサ及びヌルグラス調整用モータは耐熱性がない。また、屈折計のセルは石英ガラスの張り合わせでできており、この部分の温度変化に対する耐久性がないことから、既存の屈折計をそのまま、オープン内に収納することはできない。そこで、基本となる光学系のみを高温のオープン内、光源及び光量センサは室温下に配し、光ファイバにより光の受け渡しを行う方法で解決した。ヌルグラス調整用モータも室温下に配し、長いシャフトで高温のヌルグラスと接続しモータに熱が伝わらない構造とした。セルの接液部は既存の屈折計ではテフロン®のパッキンでシールしているが、温度変化を繰り返すと変形し、漏れが生じやすい。そこで、テフロン®のパッキンの代わりに、カルレツ®のオーリングを採用し、温度による変形を吸収できるように変更した。

屈折計の光学部はアルミ鋳物でできており、容積も大きいため、温度上昇に長時間かかり、検出器が安定

するのに長時間をする。そこで、アルミの光学部内にヒータと温度センサを配し、昇温時のみ作動させ、昇温を補助する方法を採用した。昇温時は、光学部内にヒータをONにし、温度センサにより実温を監視する。カラムオープンの温度と同じになった時点でのヒータをOFFに、その後はカラムオープンの温調で光学計も温調する方式とした。

#### [7] 廃液ストッカ

細管の中を有機溶媒が流れると、溶媒に静電気が蓄積される。液体クロマトグラフィの場合、廃液に静電気が蓄積される。今までの装置では、静電気対策はユーザに行ってもらうことを前提にしていたが、本装置では静電気対策についてもシステム内に取り込んだ。専用の廃液瓶、専用のアース棒、専用の置き場を準備し、ユーザはコネクタを本装置に接続するだけで、容易にアースが取れる構造を採用した。

#### [8] パージ機構

ポンプにエアをかんだ場合や溶媒交換を行う場合など、呼び水操作（パージ操作）を行う必要がある。通常、注射器で溶媒で吸引して行うため、溶媒との接触が生じやすい。高温GPCで使用する溶媒は有害であるため、できるだけ、皮膚接触を避けなければならな

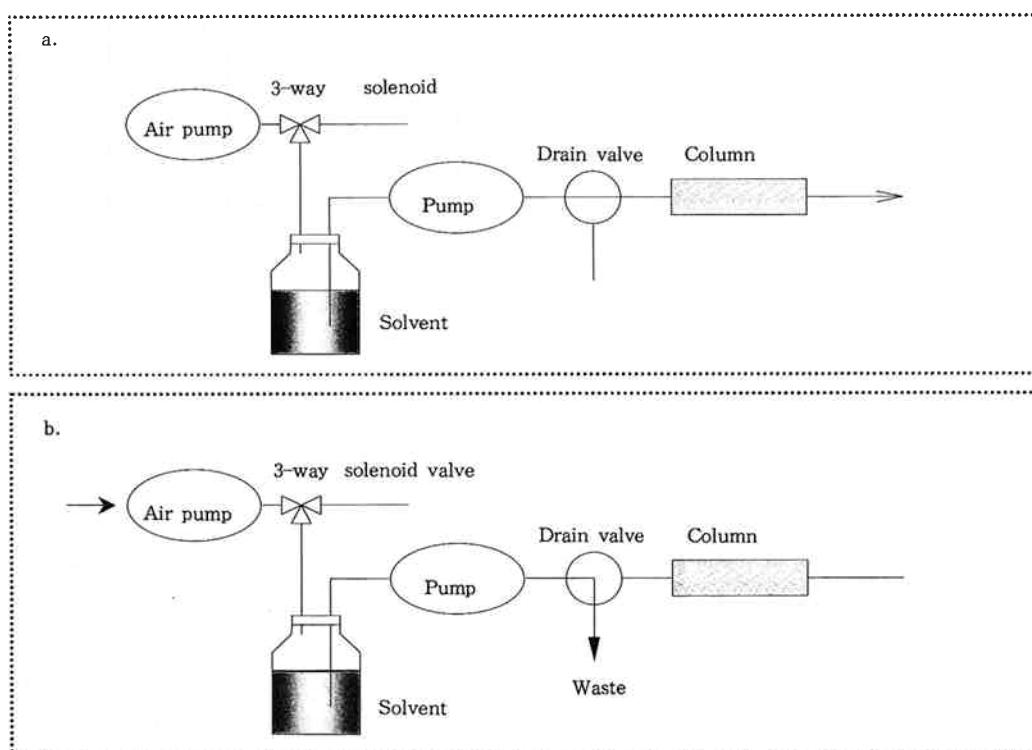


Fig.12 The Motion of Purge Mechanism

a. Analytical Position b. Purge Position

い。そこで、本装置では、自動で呼び水が行える機構を採用した。

ページ機構の模式図をFig.12に示す。ページ機構は3方電磁弁とエアポンプで構成される。通常の分析状態では、電磁弁は開放状態となり、溶媒瓶も開放状態となる(エアポンプOFF)。ページを行う場合は、ポンプのドレインバルブを開放状態とした後、電磁弁を切り替えエアポンプと溶媒瓶が接続される状態にし、エアポンプONにする。これにより、溶媒瓶の内圧が高まり、溶媒はドレインバルブから排出されるようになる。

これにより、キー入力だけで、一切溶媒に触れることがなく呼び水操作を行うことが可能となった。

#### [9] プレカラムスイッチング機構

GPCではプレカラム(ガードカラム)を注入バルブと分析カラムの間に挿入し、分析カラムを保護するケースが多い。カラムの劣化の要因としては、ポンプ由来のゴミ、試料中に含まれる不溶成分、超高分子成分が挙げられる。本機構は、プレカラムを容易に洗浄でき、寿命を延ばし、交換した後も、再平衡化がスムーズに行えることを目的に開発を行った。流路図をFig.13、概念図をFig.14に示す。8方2位置切り替えバルブによってプレカラムと分析カラムを接続し、流路の切り替えを行っている。分析状態(Fig.14-a)では、溶媒はプレカラム→分析カラム→検出器→排出の順で流れる。洗浄状態(Fig.14-b)では、溶媒は

分析カラム→プレカラム→排出の順で流れる。この際、プレカラムには分析状態と逆方向に溶媒が流れ、プレカラムの先端に蓄積された塵等は分析カラムも検出器も通らず直接排出される。定期的に洗浄状態(Fig.14-b)にすることで、プレカラムの再生が行え、結果的に寿命を延ばすことができる。

プレカラムを交換する際にも本機構は有効にはたらく。通常分析に使用する溶媒と新品のカラムに充填されている溶媒は異なる為、カラムを交換した後は、再平衡化にかなりの時間を要する。屈折計は溶媒変動に

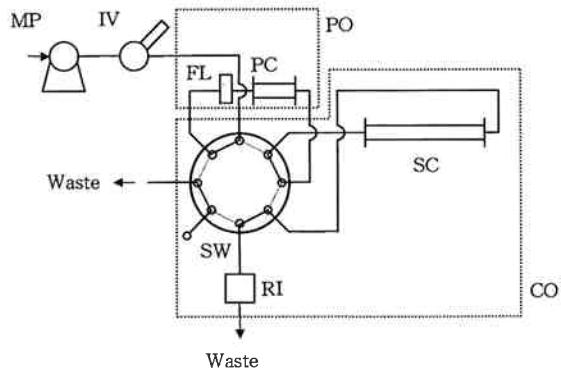


Fig.13 Block Diagram of Pre-Column Switching Principle

CO : Column oven, FL : Line filter, IV : Injection, MP : Pump, PC : Pre column, PO : Pre oven, SC : Sample Column, SW : Switching valve, RI : Refractive index detector,

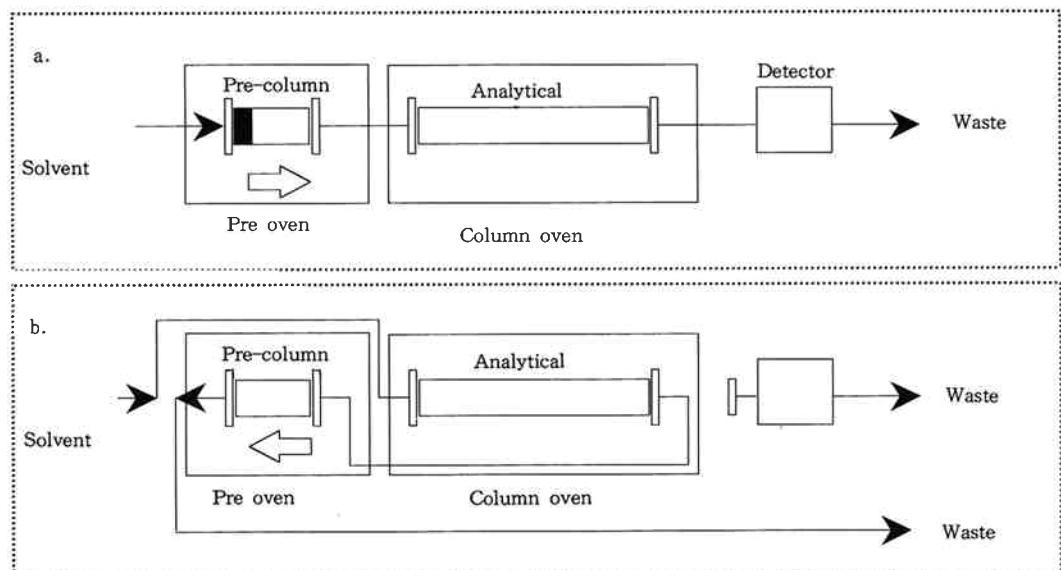


Fig.14 Schematic Diagram of Pre-column Switching Mechanism,  
a. Analytical Position b. Wash Position

対して敏感であり、温度に対しては更に敏感であるため、ベースラインが安定するまで多くの時間がかかるてしまう。本機構の、洗浄の位置でプレカラムの交換を行うと、充填溶媒は分析カラムを通らないため、分析カラムの溶媒平衡、熱平衡を崩さず、プレカラムだけを再平衡化できる。プレカラムの再平衡が済んだ時点でバルブを分析状態（Fig.14-a）に戻すと、システム全体の再平衡化が迅速に行える。

#### 4. 結 果

##### [1] 同時再現性

Table 1、Table 2 に日内変動のデータを示す。

Table 1 は標準ポリスチレン SRM706、Table 2 は LLDPE (Linear low density polyethylene) を試料としたもので、いずれも 145°C で測定したものである (n=10)。どちらの試料でも、溶出時間で 0.05%、ピーク高さで 0.7%、MW (重量平均分子量) で 1% 程度と良好な値が得られた。

##### [2] 日差再現性

Fig. 15 及び Table 2 に LLDPE での日差再現性のデータを示す。Fig. 15 は MW の全データを示したものであるが、各日間に値がステップ状に変化する傾向も見受けられない。また、Cv% の値も、溶出時間で 0.03% 程度、MW で 0.44% 程度と非常に良好な値が得られた。

Table 1 Reproducibility of SRM706.

Inj#	R. Time (min)	Peak Height (mV)	Peak Area (mV*sec)	MW
1	21.38	121.54	20022.0	260835
2	21.37	119.24	19058.8	265164
3	21.40	119.42	19242.1	261248
4	21.37	120.86	19738.7	263774
5	21.36	121.72	19968.2	265258
6	21.38	119.49	19362.3	259873
7	21.38	120.83	19152.1	265152
8	21.38	120.24	19320.3	262934
9	21.37	119.32	19091.9	263731
10	21.38	120.17	19195.1	265000
MEAN	21.38	120.28	19415.2	263297
S.D	0.01	0.88	342.00	1902.73
CV(%)	0.05	0.73	1.76	0.72

Table 2 Reproducibility of LLDPE.

Inj#	R. Time (min)	Peak Height (mV)	Peak Area (mV*sec)	MW
1	22.51	63.66	13473.86	144623
2	22.50	62.89	13255.18	144858
3	22.52	63.24	13376.97	145044
4	22.52	62.55	13143.43	142279
5	22.53	62.59	13140.44	141839
6	22.52	63.37	13477.28	145064
7	22.54	63.36	13464.96	144714
8	22.52	63.44	13419.79	144094
9	22.51	64.22	13659.44	143042
10	22.51	63.14	13259.64	141902
MEAN	22.52	63.25	13367.10	143746
S.D	0.011	0.473	157.14	1271.63
CV(%)	0.049	0.748	1.176	0.885

Table 3 Day to Day Variations of LLDPE. n=10×5 days

Inj#	R.Time (min)	Peak Height (mV)	Peak Area (mV*sec)	MW
1 <sup>st</sup>	22.52	63.25	13367.100	143746
2 <sup>nd</sup>	22.54	63.36	13443.451	142434
3 <sup>rd</sup>	22.53	63.85	13549.378	141913
4 <sup>th</sup>	22.53	62.77	13326.146	143047
5 <sup>th</sup>	22.52	63.02	13409.65	143152
MEAN	22.53	63.25	13419.14	142858
S.D.	0.007	0.36	76.16	629.87
CV(%)	0.032	0.572	0.568	0.441

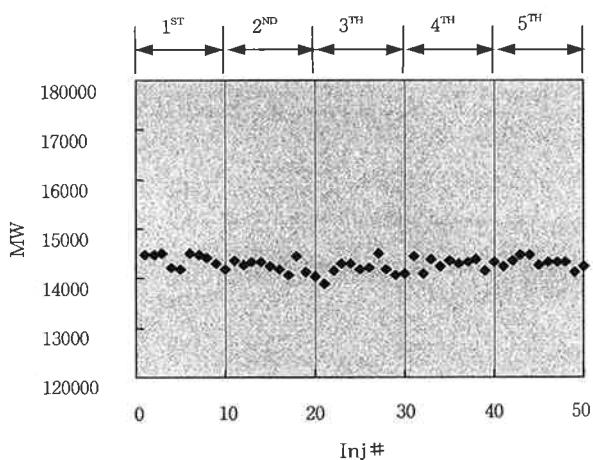


Fig. 15 Day to Day Variations of LLDPE

なお、Cv%は、n=10で5日間測定し、各日の平均値を1データとし日差再現性を計算したものである。

### [3] 感度

Table 4にノイズレベルを示す。ノイズに関しては、高温域で $4.07 \times 10^{-8}$  RIU程度と良好な値が得られた。S/Nで競合品と比較すると、5倍以上高感度となっている。また、常温領域でも $3.20 \times 10^{-8}$  RIU程度と良好な値が得られた。常温GPC装置HLC-8120GPCと単純には比較できないが、約1/3であり、非常に良好である。しかしながら、本装置では中周期のドリフトが存在するため、実感度としてはHLC-8120GPCの1/2程度になるものと推測できる。

### [4] 昇温性能

Fig. 16に昇温カーブを示す。温度コントロールを行わない場合（従来）、オーブンの温度と屈折計の温度が同じになるまで5時間以上要しているが、屈折計の光学部に埋め込んだヒータを昇温時のみONにする方法を探った場合、約1時間で、オーブンの温度と屈折

Table 4 Noise Level of HLC-8121GPC/HT.

Inj#	NOISE (RIU)
145°C <sup>1)</sup>	$4.07 \times 10^{-8}$
50°C <sup>2)</sup>	$3.20 \times 10^{-8}$
HLC-8120GPC <sup>3)</sup>	$9.00 \times 10^{-8}$

1) SOLVENT : ODCB 2) SOLVENT : THF  
3) SOLVENT : THF

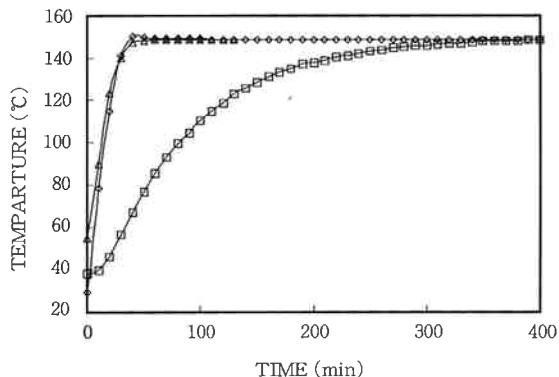


Fig. 16 Relationship Between Progress Time and Optical Block and Column Oven Temperatures.

Set temperature : 145°C

—△— RI temperature (controlled)

—□— RI temperature (non controlled)

—◇— Oven temperature

計の温度が同じになる。屈折計の温度が安定した後、1.5~2時間程度、検出器出力の安定に時間を要するため、電源ONから約3時間で分析が開始できる（他社品は屈折計が安定するのに8時間程度必要）。

### [5] 測定例

Fig. 17に本装置での測定例を示す。a、bはポリスチレンの標準品、c、dはポリエチレンの標準品を測

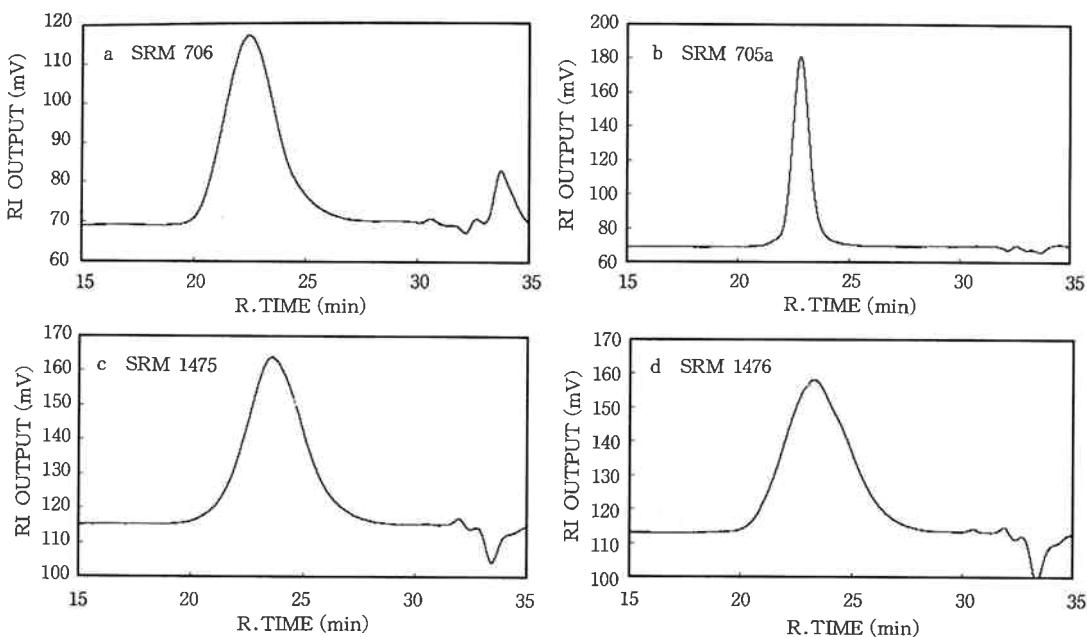


Fig.17 Chromatogram of Standard Polymers

Column : TSKgel GMHHR-HT(20) × 3, Conc : 0.2%, Injection volume : 300 μl,  
Temperature : 145°C, Solvent : o-dichlorobenzene 0.05% BHT

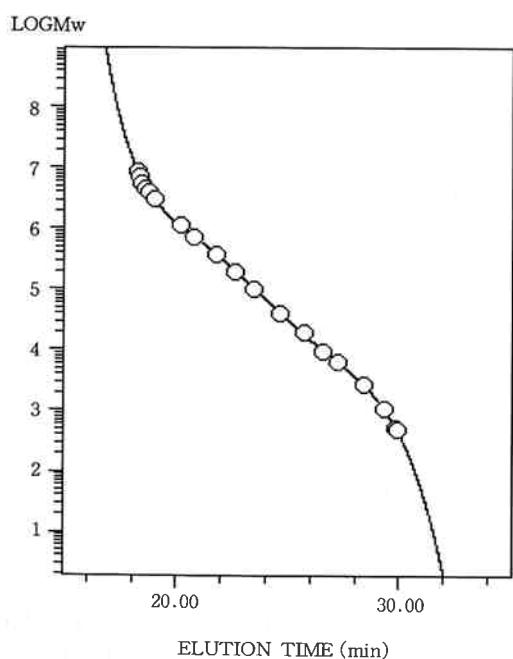


Fig. 18 Calibration Curve

Column : TSKgel GMHHR-HT(20)

7.8mmID × 300mmL × 3

Solvent : o-dichlorobenzene

Sample : Polystyrene standard  
(TOSOH corporation)

定したものである。いずれも、ODCBを溶媒とし、145°Cで測定したものである。

### 5. 溶解濾過装置概要

高温GPCの前処理として、試料を溶解し、濾過する作業がある。これらの操作は全て高温下（150°C程度）で行わなければならず、危険な操作となっている。また、ポリオレフィンは比重が小さいことから、溶媒を加えると表面に浮いた状態となり、溶解操作もテクニックを要する。そこで、高温GPCの開発にあたり、溶解操作と濾過操作を半自動で1工程で行える前処理装置も併せて開発した。

Fig.19に模式図を示す。試料と磁性体を不活性な多孔質剤の容器に収納し、溶解容器に入れ、溶媒を加え装置にセットし、ヒータ及びモータをONにする。試料容器内に磁性体が入っているため、モータの回転と合わせて、試料容器も回転する。温度の上昇に伴い、試料は溶解していき、溶解成分は試料容器の孔を通過し、次第に均一になっていく。一方、試料に含まれる不溶解成分（無機系添加剤等）は試料容器の孔を通過できないため、試料容器内に残存する。本装置を使用すれば、比重の小さな試料であっても、必ず溶媒に沈むため、溶解効率が向上する。また、今までの2工程

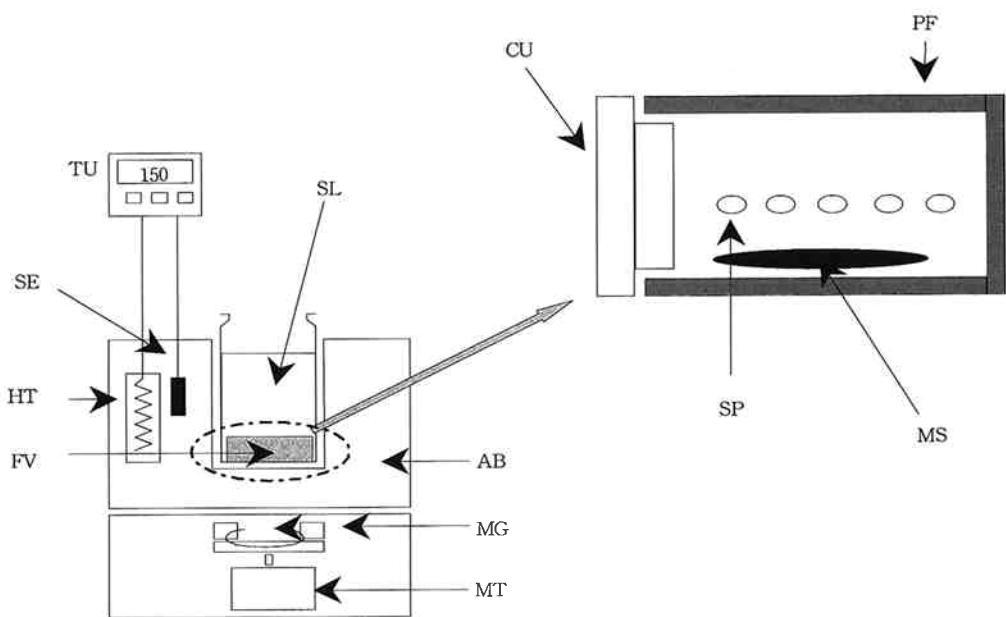


Fig. 19 Structure of Dissolve and Filtration Unit

AB : Aluminum block, CU : Cap, FV : Filtration vessel, HT : Heater, MS : Stirring bar, MT : Motor, MG : Permanent magnet, PF : Porous filter, SE : Temperature sensor, SL : Solvent, SP : Sample, TU : Temperature controller

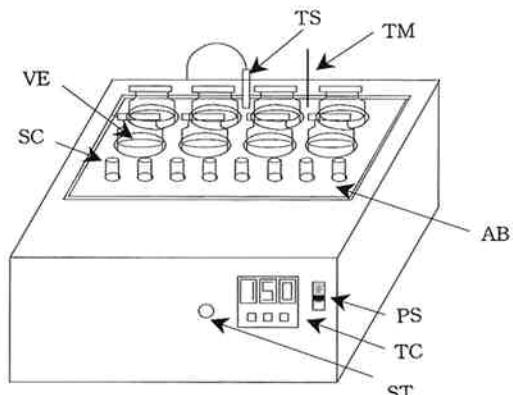


Fig. 20 Dissolve and Filtration Unit

AB : Aluminum block, PS : Power switch, SC : Sample cup, ST : Stirrer controller, TC : Temperature controller, TM : Thermometer, TS : Temperature sensor, VE : Dissolve vessel

を1工程にすることで、大幅な作業効率の向上が可能となった。

Fig. 20に装置の外観図を示す。本装置は電源スイッチ、温度コントローラ、回転調整つまみ及び溶解濾過ポート、保温ポートで構成される。溶解ポート及び保温ポートはそれぞれ8点準備されている。溶解ポートで試料を溶解濾過し、分注器でサンプルカップ（試験

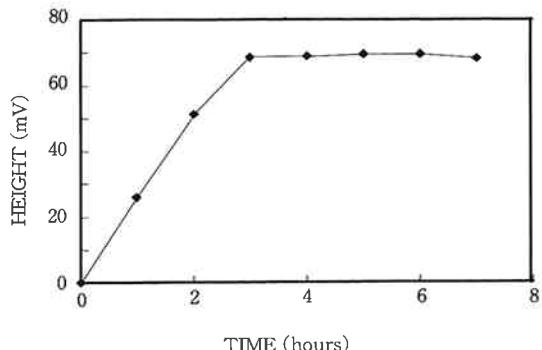


Fig. 21 Relationship Between Dissolve Time and Peak Height.

Sample : LLDPE (pellet), conc : 0.2%  
Temperature : 145°C  
Solvent : o-dichlorobenzene (0.05% BHT)

管）に分注し、前方の保温ポートで温度を高温に保っておき、タイミングをみて高温GPC（オートサンプラー）にセットする。

Fig. 21にLLDPEを溶解した場合の溶解曲線を示す。一定時間毎にサンプリングし、高温GPCにかけ、ピークの高さ変化をモニタしたものである。このように、この試料の場合、約3時間で完全に溶解していることが分かる。

## 6. まとめ

今回の開発にあたっては、安全設計、故障率の低減、感度アップ、立ち上げ時間の短縮をコンセプトに設定し実施してきた。

安全設計に関しては、オープン構造の見直し等、新規安全機構の採用または監視を多重化することで、万が一、異常が発生しても危険を及ぼさない構成とした。故障率の低減に関しては、新機構のオートサンプラーの採用等により大幅に改善されたと考える。感度に関しては、独自のシステム構成、温調の高精度化により、競合品の5倍以上の感度が得られた。立ち上げ時間に

関しては、新規温調方式により競合品の1/2以下の3時間で分析可能となった。

高温GPCは、故障が多く危険性の高いことから、特殊分析とされてきた。今回開発したHLC-8121GPC/HTは、上記問題のかなりの部分を解決できることから、あまり知識のないユーザであっても容易に使用できるようになったと考えられる。また、高温GPCは、試料点数の多いポリオレフィンメーカーが主なユーザであったが、立ち上げを半分以下の3時間までに短縮することが可能となったことから、サンプル点数の少ない大学、研究機関での使用も可能になると期待できる。



著 者  
氏名 植 松 原 一  
入社 昭和59年4月1日  
所属 科学計測事業部  
開発部  
装置開発グループ  
研究員



著 者  
氏名 佐 藤 達  
入社 平成9年4月1日  
所属 科学計測事業部  
開発部  
装置開発グループ  
研究員