

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

April 1961 Vol. 4 No. 2

分取用カラムと分取トラップについて

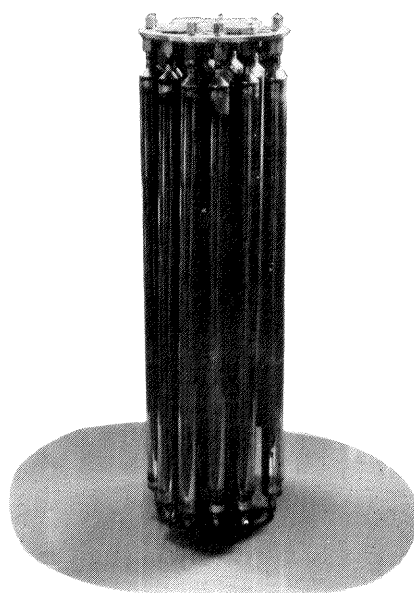
椎名 勝* 水ノ上惇*

ガスクロマトグラフで分取した成分を同定する併用法で、もっとも広く利用されているのは赤外線吸収スペクトル法であるが、比較的多量の試料を必要とする欠点がある。通常の分析用のガスクロマトグラフのカラム径は4~6mmφであるので、注入し得る試料量には自ずと限度がある。せいぜい50μℓとまりである。試料量を多くして、しかも効率良く分離するためには、当然カラム径を大きくすることであるが、これにも限度がある。いたずらに大きくすると分離能の低下をきたすことになる。分離能低下の主要原因は、カラムの中心部と外径附近における流速の違いより生ずる濃度平衡の不均衡である。したがって、これが解決のためには、リテンションタイム(Rt)を同じくするカラムを用いて並列流路を形成してやればよいが、一般の分析用ガスクロマトグラフにこれを併用させることは、実際には装置が繁雑となり望ましいことではない。むしろ分析用のカラム取付板を共用として、カラムの長さを長くし、分離能の低下を補償してやるのが特策である。

一方流出成分の分取については、分取効率、分取成分の純度、採取の難易度等の問題がある。分取成分が純粋でなくてはならないことは、目的そのものであると言うまでもない。不純物の混じる原因には、カラム液相の蒸発、分取時機の不適、洗滌不良等の如く操作条件の劣悪から起る場合と、捕集口や途中導管における凝縮によって生じる場合とがある。分取効率は少くも60%以上が望まれる。

吾々はKGL-2形日立ガスクロマトグラフに附属する目的で分取用カラムと気体、液体、固体試料分取のための各種トラップを試作した。以下そのうちの分取用カラムと液体試料分取トラップの構造および性能に関しての実験結果につき記述する。

* 日立製作所那珂工場



第1図 取付板に組立てた分取用カラム

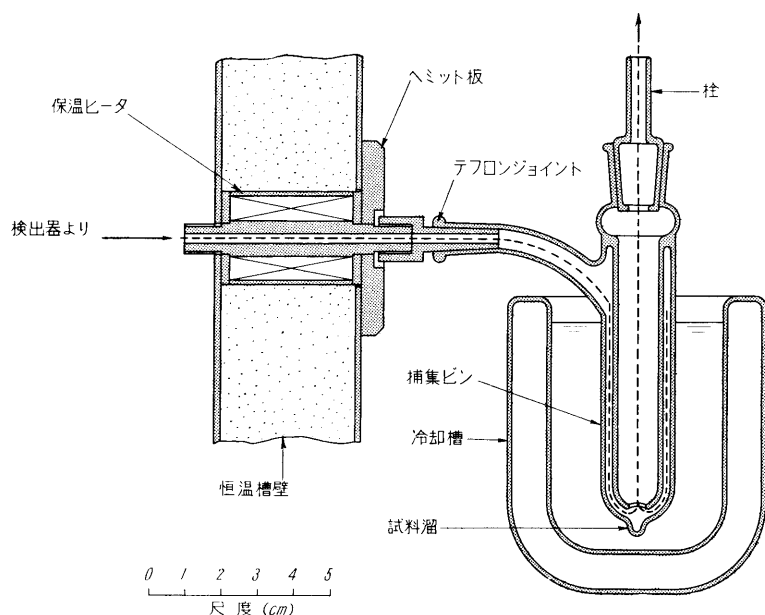
(1) 分取用カラム

分取用カラムはU字形とし、KGL-2形のカラム取付板に直列に10本まで接続できるようにした。(第1図)

直線部を主部とし内径を20mmφとした。出口と入口は内径4mmφとし標準形カラムの取付けと全く同じにした。下端のU字形部も同じ径のパイプで絞って両主要部を連結した。このU字形部を同径にして太くすると、外側と内側とはその長さもキャリヤーの線速度も異なるので、当然均一なクロマトグラフィーが行われなためである。材質はすべてステンレススチールを用い、内容積は約225mlである。

(2) 分取トラップ(第2図)

コックによる切換方式は、実験の結果、成分がコック内部で凝縮を起すので、挿着方式とした。即ち捕集ビンを冷却槽中に予め浸漬しておき、分取成分が捕集口に到着した時機を計って挿着し、終わった時に脱着するようにした。時機は勿論記録計の指示を監視しながら行うものである。紙上にピーク



第 2 図 分取トラップと分取口断面図

が記録され初めてより、捕集口に到着するに要する時間は大略 1～2 秒で、捕集ピンを差換え、接近した 2 成分を分取することは容易である。捕集ピンは二重構造とし、狭い隙間に成分蒸気を導き凝縮させるようにし、霧の発生を防止すると共に分取効率の向上を計った。且つ捕集ピン底部には凹部を作って試料溜とし注入器による採取を容易にした。

(3) 捕集ピン挿着口(第 2 図)

恒温槽横腹より導管を取り出し該部を捕集ピン挿着口としたが、にもかかわらず外気に触れる先端部では、温度の低下を来たすので、恒温槽壁中にヒータを内蔵し導管と接続口を保温した。このヒータは恒温槽ヒータと並列に接続し、恒温槽温度に対応させる様にした。(第 3 図) 捕集ピンはテフロンジョイントを介して、捕集口に連結し、温度差を短い間隔で遮ぎるようにした。孔径は 3 mmφ である。

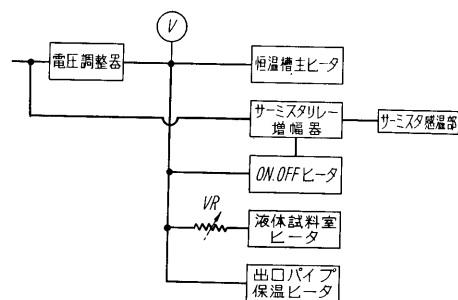
(4) 実験条件

さて以上を用い、下記の如きクロマト条件でカラム長さ 1、2、3 および 4 m の場合のクロマトグラムを 5 回記録し、理論段数と分離率を求め比較した。計算は第 5、6 図に示した式により夫々算出した。

カラム剤	40～50メツシュ日立担体+T C P 20%
カラム温度	110°C
キャリアーガス	He 200ml/min
検出器電流	150 mA
出力信号	96 mV Fullscale
チャートスピード	5 mm/min

試料はベンゼン、トルエン、O-キシレン、P-キシレンの等量混合液 1 ml を注入した。試料室温度はカラム温度より 13°C 高く保って行った。

一方分取における寒剤にはメタノール浴ドライアイスを用



第 3 図 ヒータ回路系統図

いた。分取効率は捕集ピン底部の試料溜めに溜った分取成分を注入器により吸取り、そのまま試料室に再び注入、クロマトグラムを記録した上、両ピーク下の面積を算出しその比率より求めた。

(5) 実験結果

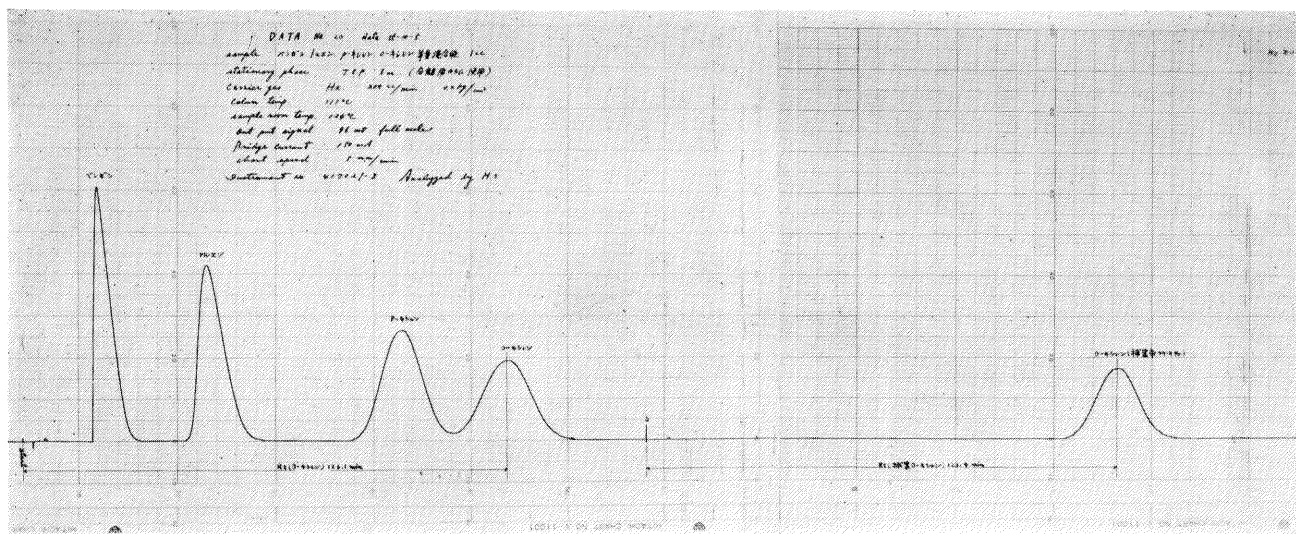
結果は第 4、5、6 図の如くである。即ちカラム長さ 1 m の場合の P-キシレンと O-キシレンの分離率は約 70% 弱、P-キシレンの理論段数は 200 である。カラム長ささと分離能の関係は、1 m 増すごとに分離率で約 10%、理論段数で約 150 の増加である。

両ピーク下の面積比より求めた分取効率は 77.8% であるが、捕集ピンと注入器に残溜した分を含めると約 80% 以上であると推定できる。

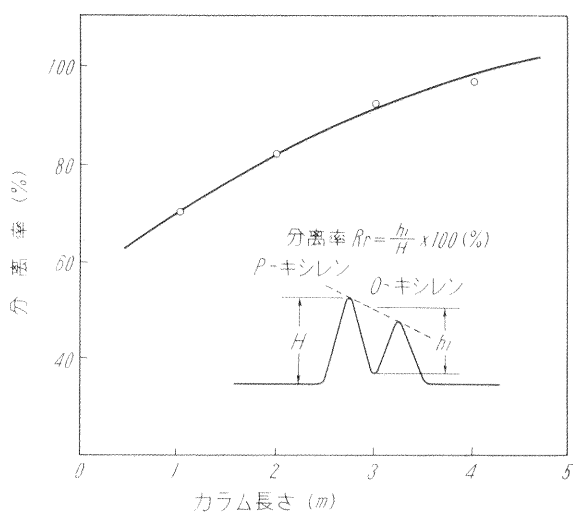
赤外線分光光度計で測定するためには、溶媒法の場合でも 5～10 μl 程度の試料が必要であるが、含有率 1% の成分の同定を行う場合でも、1,000 μl 注入すれば、10 μl の分取が可能であるので、(註) 1 回の注入で充分目的を達成することができる。

KGL-2 形日立ガスクロマトグラフには現在、上述の分取用カラムを直列に 10 本まで接続することができる。また分取トラップには他に気体用、固体用の別がある。

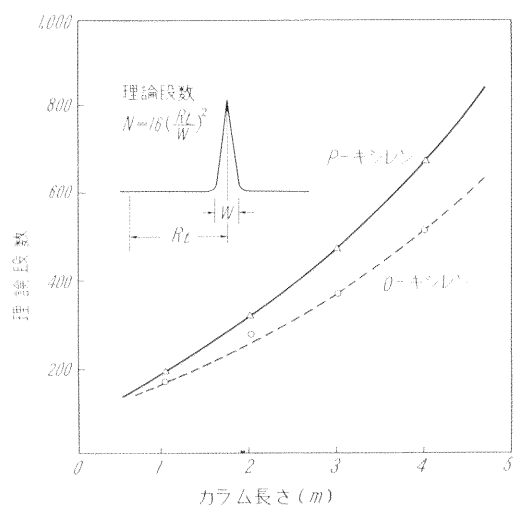
註：試料量の少い、つまり濃度の薄い場合は 100% 近い分取が可能である。またこの場合は分離能も向上するが、これらの結果については次号で報告する。



第 4 図 分取用カラムによる



第 5 図 分取用カラム長さと分離率の関係



第 6 図 分取用カラム長さと理論段数の関係

AUH-1形 硫酸濃度分析計

齊 藤 致 種

企業の近代化にしたがい最近各方面にプロセスオートメーションの偉大なる発展がみられる現今、独り化学分析作業だけに取り残されて旧態依然の手分析の操作に頼っている現状である。しかしながら化学分析の完全自動化は種々の困難な要因を含み独り吾国のみならず諸外国に於いても、その実施例は極めて稀であり、今後大に開発に努力を要する分野である。

日立製作所は化学分析の自動化のために、つとにこの方面の研究に努め、最近各種の自動分析計を発表したが、今回このシリーズの一環として硫酸濃度分析計を完成した。AUH-1形硫酸濃度分析計は、主としてレーヨン工業に於ける繊維の洗滌工程、あるいは紡糸工程に於ける酸浴の循環酸を自動的に試料採取から測定記録を行うとともに、自動制御系と組合して硫酸の新液を適量に補充しつつ循環酸の濃度を常に一定に保たせる自動分析計である。

第1図に分析計および自動制御系の系統図を示す。

(1) 測定原理

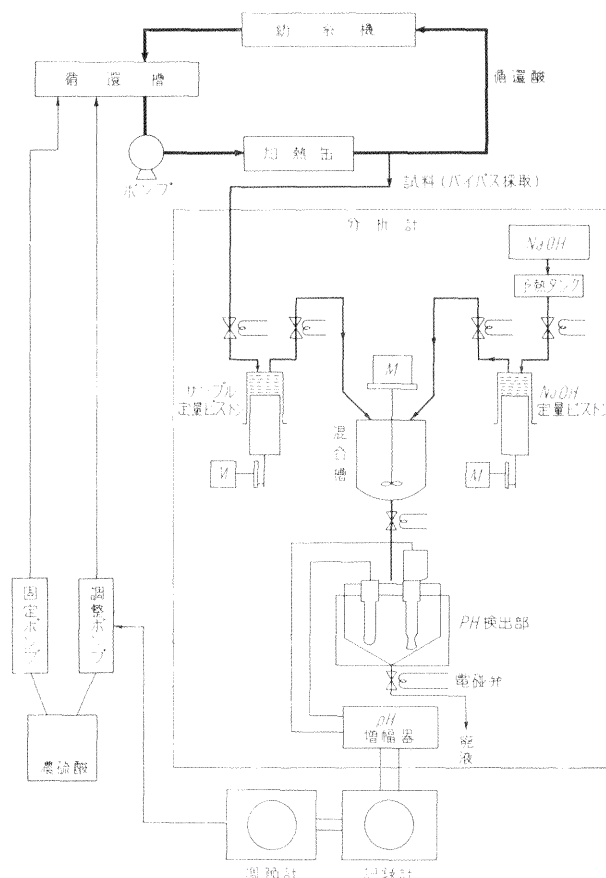
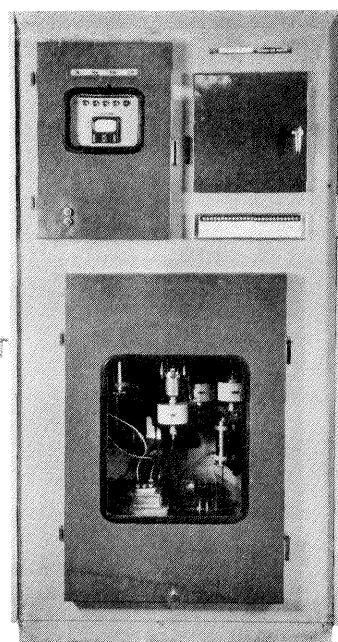
原液中に含まれる亜鉛イオンの妨害を考慮して中和滴定法を用いずpH測定法を採用した。すなわち循環酸用メインパイプより一定量のサンプルをとり、これに標準水酸化ナトリウム溶液で中和し、これと当量の硫酸濃度を知り、つぎにこの中和液のpHを測定して別に実験より求めたpH—硫酸濃度曲線より液中に残有する硫酸濃度を求め原液の累計濃度を知る方法である。本邦に於ても母液の遊離硫酸の稀い場合は直接pH測定法を採用している例もあるが、濃厚硫酸溶液を本機のようにpH測定法で測定する例は外国に於てもその例を未だ見ない。

(2) pH対硫酸濃度との関係

第2図に示すように標準水酸化ナトリウムで中和した後の残留硫酸分とpHとの関係は指数函数的な関係となり硫酸濃度を0から高濃度まで測ることはできない。pH値の検出限界から云っても、この範囲は5g/lまでが限界であろう。しかし自動制御を対象とする本測定法によれば、この中で充分である。本機では測定精度を確保する意味からこのバンドを2g/lの部分で使用した。従って測定制御濃度をまず設定してから、標準水酸化ナトリウムの濃度を選ぶ必要がある。測定する硫酸濃度としこれに対応する標準水酸化ナトリウムの濃度を第1表に示す。

(3) 機構上の主要部

試料および標準水酸化ナトリウムの定量採取機構はともに本器の主要部で採取精度そのものが測定精度に影響を与える。また採取機構が大気開放の状態では前者は芒硝の結晶を生じ、後者は炭酸ガスの影響をうけるので密封状態のピストン方式を採用した。この採取量の精度は第2表に見る通り非



第1図 硫酸濃度計自動分析系統図

常に優秀でそのバラッキは0.01ml以下である。

(4) 測定例

標準濃度の試料を用いて繰返し測定した結果は第3表の通りである。また自動制御系と組合わせて自動分析した結果は第3図の通り手分析値と0.25g/l以内で一致し、実用的に充分な測定精度を発揮できることが確められた。

第 1 表

Sample 45.45ml + NaOH51.0ml

測定範囲 H ₂ SO ₄ (g/ℓ)	アルカリ標準液の濃度 NaOH(N)	測定範囲 H ₂ SO ₄ (g/ℓ)	アルカリ標準液の濃度 NaOH(N)
110~112	2.001	125~127	2.273
111~113	2.019	126~128	2.292
112~114	2.037	127~129	2.310
113~115	2.055	128~130	2.328
114~116	2.073	129~131	2.346
115~117	2.092	130~132	2.364
116~118	2.110	131~133	2.383
117~119	2.128	132~134	2.401
118~120	2.146	133~135	2.419
119~121	2.164	134~136	2.437
120~122	2.182	135~137	2.455
121~123	2.201	136~138	2.473
122~124	2.219	137~139	2.492
123~125	2.237	138~140	2.510
124~126	2.255	139~141	2.528

第 2 表

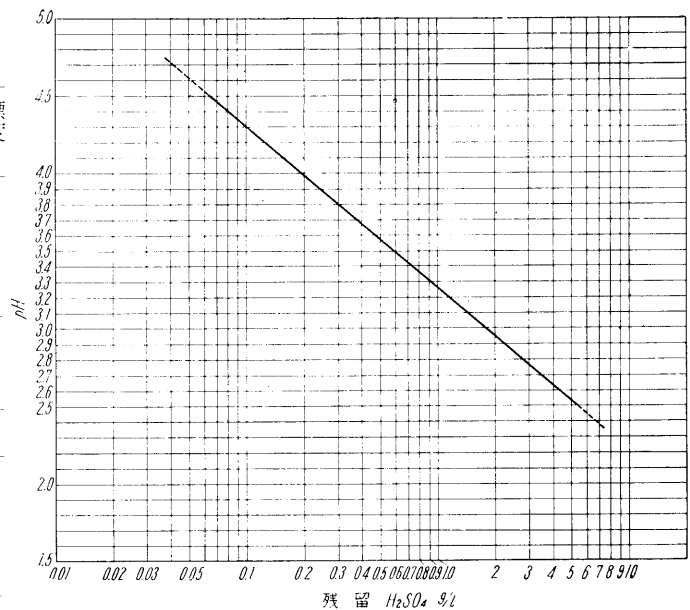
試料およびNaOH採取精度

(A) 試 料 (理論計算値 45.45ml) at 50°C

測定回数	1	2	3	4	5	6	7
計量値(ml)	45.47	45.47	45.47	45.47	45.47	45.47	45.47
誤 差	+0.02	+0.02	+0.02	+0.02	+0.02	+0.02	+0.02

(B) NaOH (理論計算値 51.00ml) at 30°C

測定回数	1	2	3	4	5	6	7
計 量 値	51.03	51.03	51.03	51.02	51.03	51.03	51.03
誤 差	+0.03	+0.03	+0.03	+0.02	+0.03	+0.03	+0.03



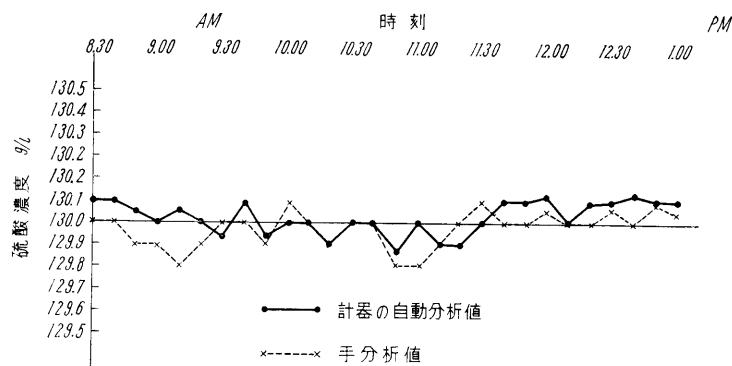
第 2 図 pH値対原液硫酸濃度との関係(at 50°C)

第 3 表

試料測定値

試料濃度 117.98 g/ℓ

測定回数	2.128NのNaOHと中和後のPH値	残留硫酸濃度 g/ℓ	原液硫酸濃度 g/ℓ	誤 差 g/ℓ
1	3.18	1.20	118.20	+0.22
2	3.18	1.20	118.20	+0.22
3	3.13	1.33	118.33	+0.35
4	3.13	1.33	118.33	+0.35
5	3.13	1.33	118.33	+0.35
6	3.13	1.33	118.33	+0.35
7	3.13	1.33	118.33	+0.35
8	3.20	1.15	118.15	+0.17
9	3.12	1.35	118.35	+0.37
10	3.13	1.33	118.33	+0.35

第 3 図 130g/ℓに設定して本装置で自動分析した結果
(含自動制御系)

日立AU-11形 ステープルマイクロ マイクロアンメーターについて

那珂工場 精器設計課
内海 由春
那珂工場 精器設計課
米田 国治
中央研究所 第43研究室
阿部 善右衛門



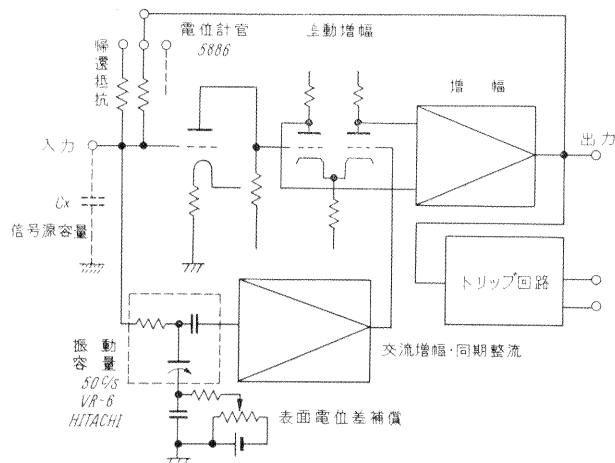
1. はじめに

振動容量形の直流増幅器が入力抵抗が高い、ドリフトが少い等の点で微小電流測定に秀れた性能を持っていることは広く知られているが、一種の変調形の増巾器であるから、自ら周波数帯域巾が制限される。従って早いレスポンスを必要とする原子炉制御用増巾器等としては不適当な場合がある。直結形増巾回路をチョバ回路により、ドリフト補償した結合はせ形増巾器はアナログコンピュータの演算増巾器等として用いられている。これと同様に初段管にエレクトロメータを用いた直結形微小電流増巾回路と振動容量増巾回路を組合はせることにより安定で、広帯域な増巾器を作ることができる。こゝにのべる増巾器は $10^{-13}\text{A} \sim 10^{-3}\text{A}$ と10桁の測定範囲をもち、原子炉制御用としてのみならず、モニター用、安全増巾器、又質量分析、光学測定用としても広く使用することができる。

2. 回路構成

図1に回路構成を示す。直結増巾回路と振動容量形増巾回路は直列に組合はされており、初段管のみ格子電流と少なくするために電位計管5886を用いた。振動容量形増巾回路の直流利得は約50dbであって、直結増巾回路のドリフトは無視することができる。出力より切換可能な帰還抵抗を通じて負帰還がかけられており、直流に於けるループ利得は約100dbである。回路は振動容量回路によりドリフト補償されているから、電源は簡単な安定回路から供給されているにすぎない。又トリップ回路があり、あらかじめ設定した入力電流レベルに達すると、電気的ステップ出力及びリレー動作を行はせることができる。

3. 特性概要を次に示す。



第1図 ステープルマイクロアンメータの回路構成

測定範囲	$1 \times 10^{-13}\text{A}$ (最小目盛) $\sim 1 \times 10^{-3}\text{A}$
	$0.3 \times 10^{-11}\text{A} \sim 1 \times 10^{-3}\text{A}$ フルスケール18レンジ
ドリフト	点火後1分からフルスケールの0.1%/24h以下
応答時間 (ステップ入力 に対する63% 応答時間)	フルスケール $1 \times 10^{-3}\text{A} \sim 0.3 \times 10^{-7}\text{A}$ 1msec以下 $1 \times 10^{-8}\text{A} \sim 0.3 \times 10^{-8}\text{A}$ 3msec $1 \times 10^{-9}\text{A} \sim 0.3 \times 10^{-9}\text{A}$ 30msec $1 \times 10^{-10}\text{A} \sim 0.3 \times 10^{-10}\text{A}$ 300msec $1 \times 10^{-11}\text{A} \sim 0.3 \times 10^{-11}\text{A}$ 3000msec
出力	(1)メーター指示 (2)記録計出力0 $\sim$ 10mV フルスケール (3)電気的トップ出力 通常30V、で設定トリップレベルに達すると1msec以内に約100V出力となる。 (4)リレイトリップ 設定値に出力が達した後、50msec以内にリレーが閉又は開く。接点容量100V 1A。 (5)直線出力 0 $\sim$ 10V、負荷抵抗 10K Ω 以上
所要電力	100V $\pm$ 10% 50%又は60% 約45VA
測定精度	レンジ担互間 $\pm 5\%$ 以下
入力許容容量	最大2000 μF
振動容量	バイブレーティングリード VR-6

HITACHI

ドリフトは上記の如くで殆んどかがバイブレーティングリードの表面電位差で決定される。又初段管格子電流に基くオフセットレベルは約 $5 \times 10^{-14}\text{A}$ で最高感度レンジ最小目盛の約 $\frac{1}{2}$ である。応答時間の大略値を示したが、高感度レンジに於ける応答時間は入力容量(信号源容量)の値によって若干変化する。

4. 結 言

AU-11形ステープルマイクロアンメータは、直結増巾器の広帯域性と振動容量の高入力抵抗、低ドリフト性を総合したものであって、性能の頂にもある如く、極めて安定である特徴があり1度零調整を行えば、その後殆んど再調整の必要

を認めない。

又、入力許容容量が $2000\mu\text{F}$ であることから、無雑音ケーブルを 100m 以上延長してイオンチェンバ電流等を測定することが可能である。その他長時間安定な点からモニター用として最適である。又一般の光電流その他の測定用としても入力許容量

が大であることから、高絶縁無雑音ケーブルで電流源に接続でき広範囲な面で有用であろう。こゝに言うまでもないが、振動容量はチョパと異り無接点であることから、寿命は極めて長く 10,000 h の連続動作でも何の異常も認められていない。

株 式 會 社 日 立 製 作 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 12 番地
電話 (代表) 東京 (271) {0111, 0211, 0311
 {1111, 1211, 1311
電信略号 トウケウ」 ヒ タ チ

本 社 (新 丸 ビ ル)	東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番地	電話(代表)東京(271) 0111, 0211, 0311 電信略号 トウケウ」 ヒ タ チ
(新大手町ビル)	東京都千代田区大手町 2 丁目 4 番地	電話東京(211) 1 4 1 1 (大代) 電信略号 トウケウ」 ヒ タ チ
東京営業所	東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番地(新丸ビル)	電話(代表)東京(271) 0111, 0211, 0311 電信略号 トウケウ」 ヒ タ チ
大阪営業所	大阪市北区梅田 2 番地(第一生命ビル)	電話大阪(36) 1 3 0 1 (大代) 電信略号 オウサカ」 ヒ タ チ
九州営業所	福岡市天神町 5 8 番地(天神ビル7階)	電話福岡(74) 5 8 3 1 (大代) 電信略号 フクオカ」 ヒ タ チ
名古屋営業所	名古屋市中村区広井町 3 丁目 98 番地(名古屋ビル7階)	電話名古屋(56) 1 2 5 1 (代) 電信略号 ナゴヤニシ」 ヒ タ チ
札幌営業所	札幌市北三条西 4 丁目 1 番地(第一生命ビル3階)	電話札幌(4) 2 1 5 1 (代) 電信略号 サッポロ」 ヒ タ チ
仙台営業所	仙台市東二番丁 7 0 番地(電力ビル2階)	電話仙台(2) 9 1 7 1 (代) 電信略号 センタイ」 ヒ タ チ
富山営業所	富山市新桜町 1 3 番地	電話富山(2) 8 5 4 7 ~ 8 5 4 9 電信略号 ト ヤ マ」 ヒ タ チ
広島営業所	広島市基町 1 番地(第一生命ビル4階)	電話広島(2) 6 1 9 1 (大代) 電信略号 ヒロシマ」 ヒ タ チ

