

THE HITACHI Scientific Instrument NEWS

February, 1966 Vol. 9. No. 1.



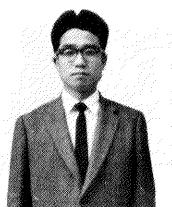
■原子吸光分析法による硝酸イオンの新定量法[†]

山本 勇 麓*・熊 丸 尚 宏*

原子吸光光度法は
1955年オーストラリ
アの A. Walsh によ
って開発され、爾
来この10年間に各所
で研究されている新
しい分析法であり、

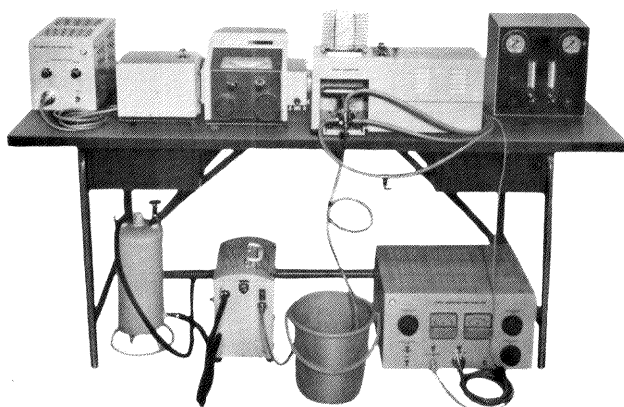


山本 勇 麓



熊丸 尚 宏

ひろく普及しつつあることは周知のとおりである^{2),3),4)}。しかしこの方法では定量しようとする元素と同じ元素からなる光源が必要であることから、現状では例えば非金属についてはほとんど適用対象にとりあげられていない。我々はこの方法の適用範囲を拡大する目的でアニオン類の原子吸光分析法を開発研究中である。鉄-フェナントロリン、銅-クプロインなどで代表される金属キレートカチオンはある種のアニオンが存在する場合にのみ会合体を形成して有機溶媒に抽出される。このさい有機相における金属キレートカチオンの呈色を利用した無色のアニオンの比色定量法についてはすでに数例を報告した⁵⁾。対象としたアニオンは I^- 、 ClO_4^- 、 HgI_4^{2-} 、 CdI_4^{2-} 、PCP、フタル酸などである。この場合、適当な金属キレートカチオンを選べば、抽出液を原子吸光に供試することによって無機アニオンや有機物の定量が可能と考えられる。著者らはこの点に着目して種々検討した結果、ネオクプロイン (2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン) の銅 (I) キレートカチオンが硝酸イオンをともなって MIBK (メチルイソブチルケトン) に抽出され、この有機相を銅を光源とする原子吸光法にかければ微量の硝酸イオンの定量が可能であることをみいだした⁶⁾。その概要はつぎの通りである。MIBK への抽出操作は後述の条件にしたがっておこない、えられた有機相の電子スペクトルは図1の通りである。図中(1)は微量の硝酸イオンが共存する水



139-0420原子吸光付属装置を取り付けた 139 形分光光電光度計

溶液から抽出した MIBK 相の吸収スペクトルであり、(2)は試薬ブランクについてのスペクトルである。このことは硝酸イオンが有機相への抽出に寄与していることを示すものである。有機相へ抽出される錯体は $456 m\mu$ に吸収極大をもち、その組成を連続変化法 (図2) によって求めると $\{[Cu(Neocup)_2]^+NO_3^-\}$ であった。さらに $456 m\mu$ における有機相の吸光度は水相の硝酸イオンの濃度と直線関係にあることを明らかにした (図3)。なお、これらの電子スペクトルの測定は EPU-2 を用いて行なった。以上の事実にもとづき、この有機溶媒に抽出した試料を銅を光源と

目 次

1. 原子吸光分析法による硝酸イオンの新定量法……
……山本 勇 麓, 熊丸 尚 宏…… 1
2. 示差偏光赤外スペクトルとその応用……竹 中 亨…… 3
3. コーヒー香気成分の分離と同定……杉 山 謙 吉…… 5
4. 日立理化学用記録計……笹 間 純 也…… 8

[†] 本報告は第1回応用スペクトロメトリー東京討論会 (昭和40年11月) で講演発表された。1965年11月7日受理。

* 広島大学理学部 化学教室

する原子吸光分析にかけて 3247 Å における原子吸光度を測定した結果、可視吸収法の場合と同様に硝酸イオンの濃度とともに吸光度は直線的に増加することがみいだされた。抽出ならびに原子吸光分析法に関する種々の因子すなわち抽出時に添加する銅(II)イオンならびに還元剤の濃度、pH、共存イオンの影響などのほか、ランプ電流、燃料ガスおよびバーナーの位置など原子吸光測定上の最適条件を検討した。これらの詳細は追って発表するので省略するが、これより次のような標準操作法を定め、検量線を作成した(図4)。

硫酸銅 (1×10^{-2} M) 2 ml, 硫酸ヒドロキシルアミン (5%) 2 ml, 緩衝液 (0.25 M リン酸塩) 5 ml および硝酸カリウム標準溶液 (2×10^{-4} M) の適量 1~8 ml をまぜ合わせ蒸留水で 25 ml にうすめたのち、ネオクプロインの MIBK 溶液 (2×10^{-3} M) 10 ml と 2 分間ふりまぜる。

これよりえられた有機相の原子吸光度を MIBK を対照として次の条件で測定する。

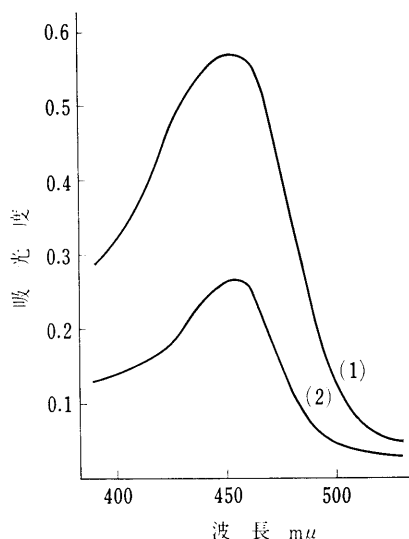
装置 日立 139-0420 原子吸光分析装置, 光源 Cu-HCL, 波長 3247 Å, ランプ電流値 20 mA, スリット幅 0.1 mm, バーナー

の高さ 1, 燃料ガス アセチレン 0.4 kg/cm^2 , 0.6 l/min , 空気 1.4 kg/cm^2 , 6.5 l/min

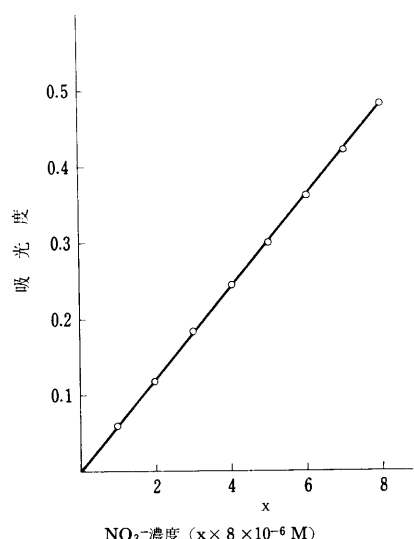
以上のように適当な溶媒と金属キレートカチオンを選べば硝酸イオンを原子吸光法で定量することが可能である。更に、フタル酸などの有機物についても同様な結果をえた⁷⁾。しかし、この方法は原子吸光法の間接法と呼ばれるべきものであろう。したがって原子吸光法の 1 つの利点である共存元素の妨害が少ない点は多少相殺される傾向はまぬがれないといえよう。

文 献

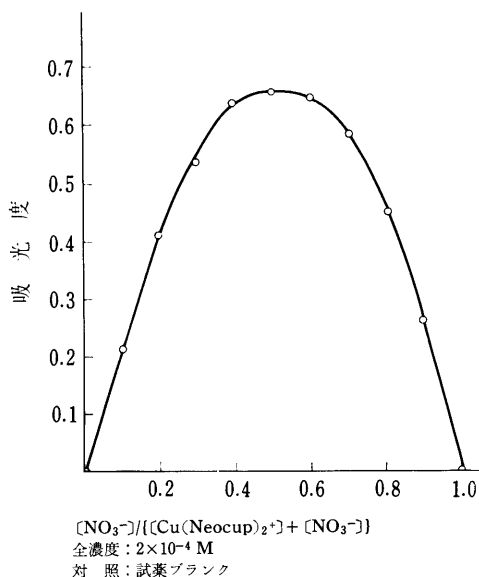
- 1) Walsh, A., Spectrochim. Acta, **11**, 108, (1955)
- 2) Elwell, W. T., and Gidley, J. A. F., "Atomic-Absorption Spectrophotometry", (Pergamon Press, 1961)
- 3) 武者宗一郎, "分光化学" P. 101~127 (新しい化学Ⅲ: 共立出版社, 1962)
- 4) 武内次夫, 鈴木正巳, "原子吸光分光分析法" (南江堂, 1964)
- 5) Yamamoto, Y., et al, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 434, 785, 594, (1964), **38**, 499, 1494, (1965), 日化誌, **85**, 869, (1964), **86**, 5, 741, (1965)
- 6) Yamamoto, Y., et al, Bull. Chem. Soc. Japan, **38** 2204 (1965)
- 7) Yamamoto, Y., et al, Anal. Chim. Acta (投稿中)



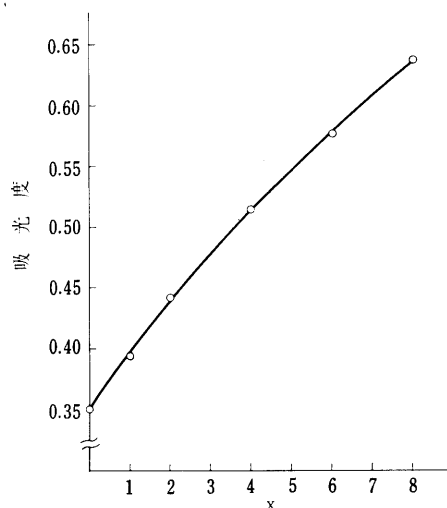
(1) NO_3^- 濃度: 4×10^{-5} M (2) 試薬ブランク 対照: MIBK
第1図 吸収スペクトル



第3図 検量線 (可視吸収法)



第2図 連続変化法による錯体のモル比の決定



第4図 検量線 (原子吸光法)

示差偏光赤外スペクトルと その応用

竹 中 亨*

1. 緒 言

赤外吸収スペクトルを用いて、試料中の分子の配向性を定量的に検討する場合、普通、試料の特定な方向（例えば高分子の延伸方向や結晶の生長方向）に対しそれぞれ平行および垂直な電気ベクトルを持つ偏光について別々にスペクトル（偏光赤外スペクトル）を測定し、それから個々の吸収についての吸光度の比（赤外二色比）を計算する。しかしこの方法には、i）得られた二色比の精度があまりよくなく、それは特に、分子の配向性が低くて二つの吸光度がほぼ等しい値を持つ時（二色比が1に近い時）に顕著であること、ii）二色比を求めるためにはスペクトルを2回測定しなければならないので、二色性の時間的変化の追跡が困難であるという問題点がある。i）の問題については最近Stein¹⁾が単光束赤外分光器を用いて、Marrinan²⁾とTink³⁾は複光束分光器を用いて二色性を精度よく測定する方法を提案した。これらはいずれも、吸光度を別々に求めてその比を計算するという従来の方法に対して、その差を直接測定しようとするものであるが、今のところ測定原理が示されているだけで、これを具体的に特定の試料の二色性の測定に適用した例はほとんどないと思われる。

一方著者らは、高分子膜に変形を与えた時に生ずる赤外二色性の時間的変化を応力の変化と同時に測定する目的で、第1図に示す装置を製作した⁴⁾。用いた光学的配置は原理的にMarrinanやTinkのそれと同じである。これは、ここで用いた方法が二色性を精度よく測定するという目的に対して優れているだけでなく、一回の実験で試料の二色性が測定できるという特長を持っているので、分光器を特定の吸収波長に固定すれば、その吸収についての二色性の時間的変化を知ることができるからである。ここでは我々の装置とそれによる新しい型の偏光赤外スペクトルの特長を説明し、赤外二色性と応力の同時測定を二種の高分子膜について行なった結果を述べる。

2. 装 置

用いた分光器はNaClプリズムを設置した日立EPI-S2型複光束赤外分光器である。試料膜は延伸装置に取り付けて、分光器の入射スリットの直前に置く。したがって試料には、試料光束と標準光束とがセクターミラーの回転速度（10 cps）に対応した周期で交互に当たることになるが、試料光路と標準光路にはそれぞれ偏光子を置き、試料にあたる偏光した試料光束と標準光束の電気ベクトルがそれぞれ試料の延伸方向に対して平行および垂直にな

るようにする。このようにすると、試料が無配向の状態では、それを通過した両光束の強度は等しく、分光器の記録紙にはなんらの信号も記録されないが、試料が配向状態にあれば、試料を通過した両光束の強度に差を生じ、これが記録紙に記録される。実際の測定にあたっては、分光器の偏光特性による影響をなくするため、試料の延伸方向を入射スリットに対して45°傾け、それに比べて二つの偏光子も偏光の電気ベクトルが入射スリットの両側に45°ずつ傾くように配置した。

3. 理論的考察

延伸試料と二つの偏光子を前述のように配置した時、偏光子によって偏光された光の強度を I_P とすれば、試料を通過した試料光束と標準光束の強度 I_S および I_R はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} I_S &= I_P \cdot 10^{-A_{\parallel}} \\ I_R &= I_P \cdot 10^{-A_{\perp}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

で表わされる。ここに $A_{\parallel}$ および $A_{\perp}$ は試料の延伸方向に平行および垂直な電気ベクトルを持つ偏光に対する吸光度である。

したがって記録紙上へは

$$T = I_S/I_R = 10^{-(A_{\parallel}-A_{\perp})} \quad (2)$$

が記録され（補注）、これから

$$D = \log(1/T) = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (3)$$

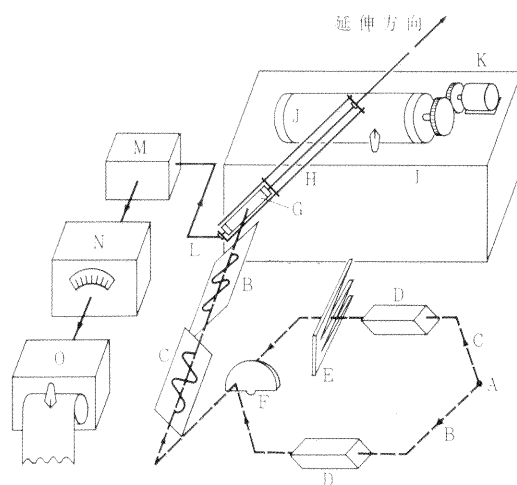
が得られる。Tink³⁾はこれを二色係数（dichroic coefficient）と呼んでいるが、むしろ二色比 $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ に対応させて、二色差（dichroic difference）と呼ぶのがよいように思われる。DとRとの間には

$$D = A_{\perp}(R-1) \quad (4)$$

なる関係が成立する。ここでDが $R-1$ に比例することを注意していただきたい。

4. 示差偏光赤外スペクトル

第2図および3には、それぞれポリエチレンのインフレーション膜と約600%延伸された天然ゴム膜について、この方法で得ら



A：光源，B：試料光束，C：標準光束，D：偏光子，E：減光器，F：セクターミラー，G：試料膜，H：延伸装置，I：単色器，J：記録計，K：モーター，L：ひずみゲージ，M：ブリッジ，N：ひずみ計，O：記録計

第1図 装置の概要

* 京都大学化学研究所

れた新しい型のスペクトルを普通の偏光赤外スペクトルと比較した。(2)式からも明かなように、普通の偏光スペクトルで二色性を示さない($A_{\parallel}=A_{\perp}$)領域は、新しいスペクトルでは $T=1$ の直線となり、平行二色性($A_{\parallel}>A_{\perp}$)の吸収は下向きのピーク($T<1$)、垂直二色性($A_{\parallel}<A_{\perp}$)の吸収は上向きのピーク($T>1$)となる。この新しい型のスペクトルは示差偏光赤外スペクトル(differential polarized infrared spectrum)と呼ぶことができる。

普通の偏光スペクトルと示差偏光スペクトルにおけるピークの現われ方をいまずこし定量的に検討してみよう。第4図Aの偏光スペクトルにおいて、それぞれ延伸方向に平行および垂直な電気ベクトルを持つ偏光に対する試料の透過率の差すなわちこの場合の二色性の見かけの大きさは $|(I_{\parallel}-I_{\perp})/I_0|$ で表わされる。一方、第4図Bの示差偏光スペクトルにおいては二色性の大きさはピークの長さ $|(I_{\parallel}/I_{\perp})-1|$ で表わされるので、両者の比は $|(I_{\parallel}/I_{\perp})-1|/|(I_{\parallel}-I_{\perp})/I_0|=I_0/I_{\perp}\geq 1$ となる。このことは示差偏光スペクトルにおいては、二色性の大きさは、普通の偏光スペクトルにみられる二つの吸収の強さの差の $I_0/I_{\perp}$ 倍に拡大されることを示している。したがって $I_{\perp}$ が小さければ小さい程、いいかえれば延伸方向に垂直な電気ベクトルを持つ偏光に対する試料の吸収が大きければ大きい程拡大率は大きくなるが、一方 $I_{\perp}$ が小さいことは検知器に達するエネルギーが小さくなり、その吸収の領域でペンの応答が悪くなることを意味するので、これには当然限度がある。その限度を一応透過率10%と考えればその時の拡大率は10倍となる。

5. 延伸ともなう赤外二色性変化と応力変化の同時測定

著者らは第1図に示した装置を用い、天然ゴム膜の応力緩和⁴⁾、ならびにポリエチレン・インフレーション膜の定速延伸および応力緩和⁵⁾ともなう赤外二色性変化と応力変化の同時測定を行なった。この時、赤外二色性変化の測定は、ポリエチレンについては分光器を730および720 cm^{-1} の二つの吸収(第2図)に固定し、天然ゴムについては1664, 1380, 1361, 1129, および844 cm^{-1} の五つの吸収(第3図)に固定して、その各々についての(2)式の T の時間的变化を測定した。応力の変化は延伸装置の下端の鋼板に貼られた抵抗線ひずみゲージによって電気的信号に変えられ、ひずみ計を経て記録計に記録される。ここには得られた結果を詳しく説明する紙数がないが、要点を列挙すると次のとおりである。

i) 天然ゴムを瞬間的に600%以下の一定倍率延伸して保持すると顕著な応力の緩和が認められるが、これは主として試料中の非晶領域における分子鎖の配向に起因し、延伸後ほとんどすぐに完了する結晶領域での配向とはあまり関係していないようである⁴⁾。

ii) ポリエチレンのインフレーション膜を製膜時の機械的延伸方向に定速度(25%/min)で延伸すると、結晶のa軸に平行な遷移モーメントを持つ730 cm^{-1} バンドの延伸方向に関する配向関数は最初の正の値から減少して負の値となり、b軸に平行な遷移

モーメントを持つ720 cm^{-1} バンドの配向関数は最初負の値から延伸率30%付近まで一たん上昇した後下降する。この結果と応力ひずみ曲線の結果は、最初結晶のa軸を延伸方向に向ける傾向にあったラメラが延伸によって微小なドメインに崩壊した後、延伸率30%までに結晶のb軸を延伸方向に平行とする傾向の配向をするが、更に延伸を続けると、結晶内の分子鎖の折たたみがほぐれ、それとともに再配列が起って分子鎖を延伸方向に平行に向けた総状ミセル構造の結晶ができることを示しているように思われる⁵⁾。

iii) ポリエチレンのインフレーション膜を瞬間的に50%または100%延伸して保持すると顕著な応力緩和が認められるが、これにともなう結晶化度の増加と720および730 cm^{-1} バンドに関する配向関数のわずかな変化がみとめられる⁵⁾。

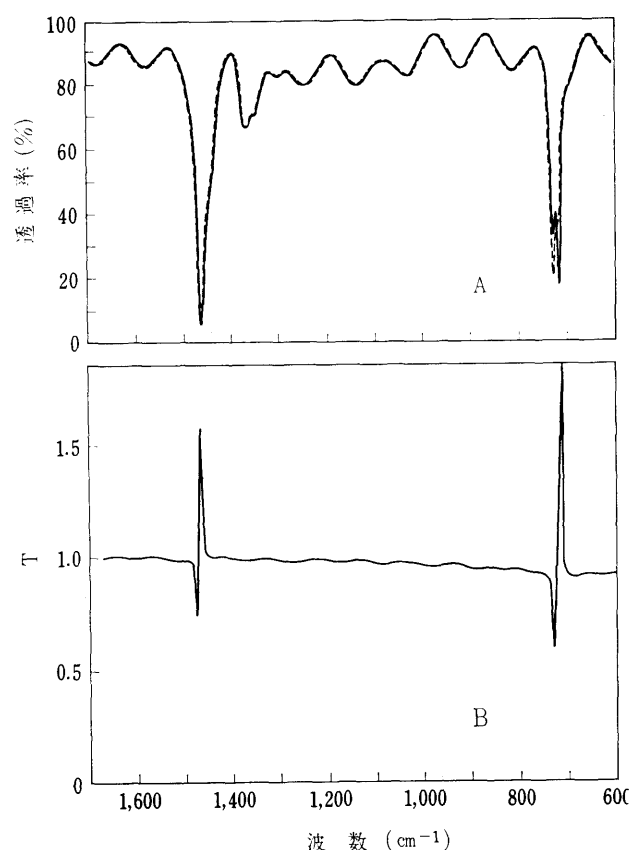
補 注

一般には偏光子に不完全性があるので、それを用いて記録された T は必ずしも真の値を示していない。観測された値を T_{obs} とすれば真の値 T_{true} は

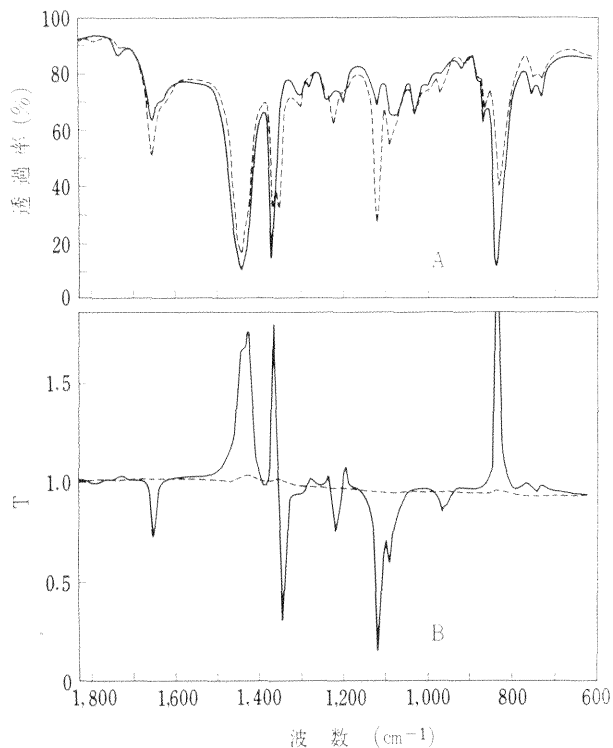
$$T_{\text{true}}=(T_{\text{obs}}-t_m)/(1-t_m T_{\text{obs}})$$

で表わされる⁶⁾。ここに t_m は偏光子の不完全性をあらわす量で、p方向の偏光($I_p=I_0/2$)を作った場合、これに垂直なi方向の偏光成分は $I_i=t_m I_0/2$ となる⁷⁾。

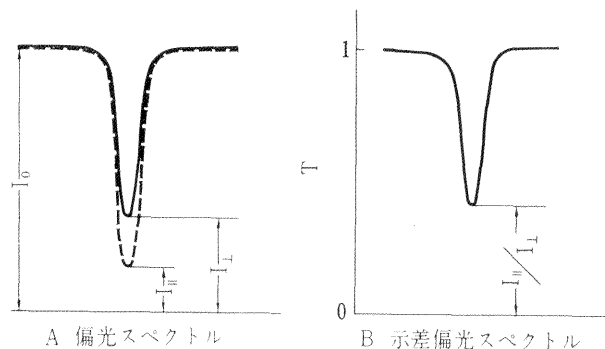
終わりに終始御指導いただいた後藤廉平教授と有益な議論をしていただいた林宗市氏に心から感謝の意を表する。



第2図 ポリエチレン・インフレーション膜の(A)偏光赤外スペクトルと(B)示差偏光赤外スペクトル (A)の実線は電気ベクトルが製膜時の機械的延伸方向に垂直、破線は平行。



第3図 600% 延伸された天然ゴム膜の (A) 偏光赤外スペクトルと (B) 示差偏光赤外スペクトル
(A) の実線は電気ベクトルが延伸方向に垂直、破線は平行。



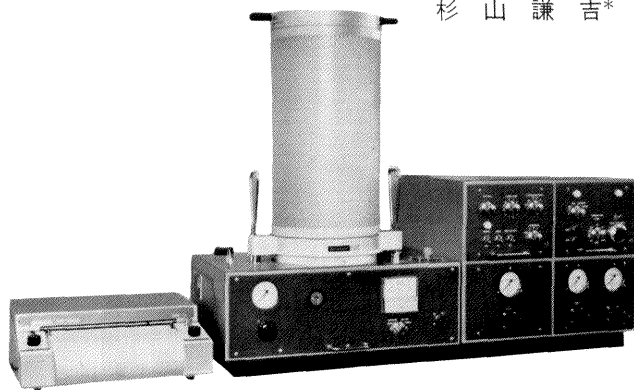
第4図

文 献

- 1) R. S. Stein, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 96 (1961)
- 2) 文献 1) の中に私信として引用されている。
- 3) R. Zbinden, "Infrared Spectroscopy of High Polymers" P. 179, Academic Press (1964) に私信として引用されている。
- 4) 後藤, 竹中, 吐山, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 印刷中; 日化, **86**, 1137 (1965)
- 5) 後藤, 竹中, 梅村, 林, 第14回高分子討論会講演要旨集, P. 409 (1965)
- 6) 林, 私信。
- 7) E. Charney, J. Opt. Soc. Am., **45**, 980 (1955)

■コーヒー香気成分の分離と同定

杉 山 謙 吉*



F-6 形 日立昇温ガスクロマトグラフ

はじめに

コーヒーは香味食品の代表的なものであり、その品質として最も注目される特性は“香り”である。それ故古くから多くの科学者が関心をもって研究を重ねて来た。にもかかわらずそれらの研究結果は各々の分析者により、まちまちの結果であり、これといって決定的なものはない。それ程コーヒーの香気成分は微妙であり、かつ不安定で揮散しやすいものである。微妙なコ



杉 山 謙 吉

ーヒー香気成分も近年のガスクロマトグラフィーの発達によりかなりの成分組成を明らかにしている。中でも、J. W. Rhodes¹⁾ が1958年に、A. Zlatkis; M. Sinetz²⁾ が1960年に発表しガスクロマトグラフィー利用の発端となっている。

しかしまだ分離能も悪く定温ガスクロマトのため低沸点から高沸点まですべてを満足するものではない。また水分をどうしても含むため、ベースラインの安定性もよくない。今回筆者は日立昇温ガスクロマトグラフィー F-6 型と最近入手したゴーレイカラムの利用およびその水素イオン化検出器の利点とにより水溶液中のコーヒー香気成分物質を直接ガスクロマトグラフィーにかけ分析したところ満足すべき結果が得られた。

装 置

昨年6月より F-6 型昇温ガスクロマトグラフィー装置を使用しすでに多くの分析を行なっている。最近ゴーレイカラムの入手によりコーヒー香気成分の分析に役立てた。ゴーレイカラム、充填カラムについて今までの経験から気付いた点を上げると、

- (1) ゴーレイカラム、充填カラムいずれも感度良好で満足すべき検出ができる。ゴーレイカラムの方が By-pass があるためかやや感度は低いそれでも試料 $1 \mu\text{l}$ あるいはそれ以下で Attenuation Range 10, Attenuation 3 で良好なピークが得られる。なお分離能においては問題にならないくらい上っている。
- (2) ゴーレイカラム、充填カラムの装脱着がきわめて簡単で必

* 森永製菓(株) 食品研究所

- 要に応じていつでも行なえる。充填カラムで高沸点物質を分析したあとは充分な空運転をする必要がある。
- (3) ゴーレイカラムにおいて水溶液中の試料を分析しても、まったく後の分析の分離能低下ということはみられない。
- (4) 昇温時に於てもかなり急激な条件にもかかわらず比較的ベースラインが安定である。
- (5) ゴーレイカラムの使用限界は充填カラムのそれに比べ50℃くらい低いので、これを充分守らないとベースラインが急激に増大し、またカラムの寿命を縮めることにもなる。しかしカラム使用限界以上の沸点試料も理論段数をそれほど落すことなく分析できる点、分析領域が広く便利である。

カラムの選定

ゴーレイカラム使用前は昇温を大いに活用して、幅のあるカラムを使用した。中でも担体 (Cromosorb W) をシラン処理し、できるだけ少量の固定相液体をつけ (3% DC 550) 昇温時のベースラインの上昇を防ぐことができた。しかしコーヒー香気成分中には低沸点の炭化水素、アルデヒド、ケトン、エステルやかなり沸点の高いアルコール、エステル、ケトン、ピロールを含め同時分析する必要にせまれ今回ゴーレイカラムにより検討したく考えカーボワックス1500を液体として45mのゴーレイカラムを使用することとした。このカラムの使用限界温度は100℃であることから、初め120~140℃ものエステル、ケトン、ピロール等の分析が可能かどうか心配であったが、その結果は後述するよう良好であった。

分析条件

詳細は第1表の通りであるが、低沸点の炭化水素、エステル、アルデヒド、ケトン等はゴーレイカラムであっても、それぞれの沸点も近く官能基の極性も類似していることによりどうしてもピークが重なることになるので、分析時間が多少長くなるが、初めの10分間は40℃の定温とし、その後分析時間の短縮のため、毎分10℃とかなり急激な昇温を行なった。

試料の調整

コーヒーの揮発性成分は先に述べたようにきわめて不安定かつ微量である。そこで、第1図のような装置を使用し、一種の減圧水蒸気蒸溜を行ない成分の分解を防いだ。また成分の酸化を防ぐ意味で不活性ガスを通過させた。真空度は40~50 mmHgくらいで、むしろ不活性ガス流量を早くし、蒸溜時間の短縮をはかった。試料は20~30 mesh くらいに荒挽いたものを200 g 使用し、50~60℃の熱水を加えたものを試料フラスコに用意した。蒸溜時間は約30分程度である。蒸溜後各トラップの香気成分を検討するに液体窒素凝縮物に強いコーヒーの香気が存在していることが判明し、このものについてガスクロマトグラムをとることにした。このトラップにはかなり水が存在し香気成分が希釈されてしまっていることが予想されるので、ガスクロマトグラフィーには

水溶液のまま10 μ l 注入した。これ程多量の水液試料注入でも後の分析の分離能に影響することはなかった。

結果および検討

ガスクロマトグラフィーの条件でその温度を定温、昇温再び定温という分析条件であったが標準試料およびコーヒー試料においても第2図~第5図のように満足すべき結果であった。このような分離能が良い場合には時にその同定はきびしい。そこで常法通り n-propylalcohol を内部標準としてその相対保持時間を求め (第2表)、それにより推定および試料に標準物質の添加、更にカルボニール化合物については亜硫酸水素ナトリウム³⁾による消去法、メルカプタン、サルファイドについては塩化第2水銀による消去法によりその同定に役立てた。その標準物質のガスクロマトグラムを第2図に示し、その成分は第3表に記載した。一方試料のガスクロマトグラムからわかるように各種のコーヒー豆 (ブラジル、メキシコ、サルパドル産) による香気成分の差がはっきりと示される。またこれらのクロマトグラムは試料の調整から繰返し実験を行なったが、その再現性は充分ある。これらのデータはインスタントコーヒー製造に当っても、より貴重な情報になっており、現在も新しい知見を得つつある。コーヒーの試料においてはその焙煎技術においては経験の深い当研究所コーヒーグループの菊川氏にお世話になりアシスタントとして神谷氏の協力も得た。(この研究の発表をご許可いただいた森永製菓K.K.食品研究所の大橋所長、増田課長に感謝の意を表します——日立製作所S.I. News編集部)

文 献

- 1) J.W. Phodes: Food Res; **23**, 254 (1958)
- 2) A. Zlatkis, and M. Sirotz: ibid **25**, 395 (1960)
- 3) Richard Bassette, and C.H. Whitmah: Anal, Chem; **32**, 1098 (1960)
- 4) H.P. Burchfield: Biochemical Apprication of Gas Chromatography (1962)

第1表

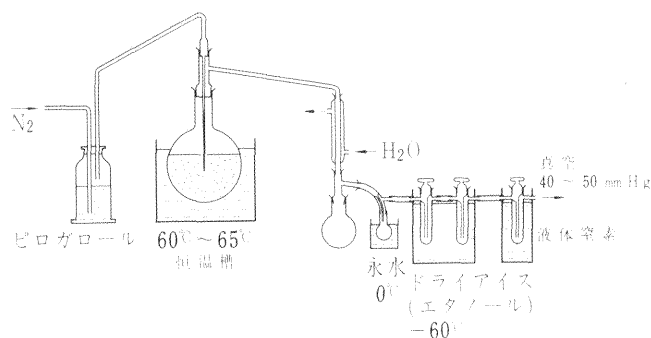
試	料: 第2図は標準混合物, 第3図~第5図は各種の
	コーヒー豆の液体窒素凝縮物
カ	ラ
ム:	ゴーレイカラム (0.25mm×45m)
	カーボワックス 1500
カ	ラ
ム	温 度: 40℃~100℃
温	度
上	昇 率: 10℃/min (10分後)
気	化 室 温 度: 180℃
検	出 器 入 口 温 度: 220℃
キ	ャリヤーガス: N ₂
同	流
量:	ゴーレイ側出口 約 0.5 ml/min
	By-pass 側出口 約 40 ml/min
同	導 入 圧: 0.9 kg/cm ²
検	出 器 空 気 導 入 圧: 1.2 kg/cm ²
同	水 素 導 入 圧: 0.6 kg/cm ²
Attenuation	Range: 1
Attenuation	: 3
Chart Speed	: 10 mm/min

第2表

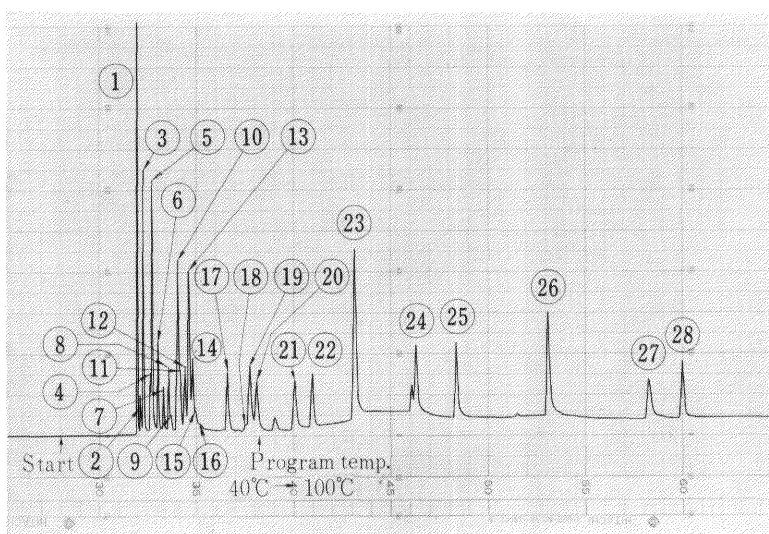
Standard Reagents	B. P.	M. P.	Retention time
Hydrocarbons			
Isoprene	34- 35		0.41
N-Hexane	68.7	-95.3	0.42
N-Heptane	98.4	-90.6	0.44
Esters			
Methylformate	31.8	-99.0	0.46
Ethylformate	54.2	-79.4	0.495
Methylacetate	57.3	-98.7	0.50
Ethylacetate	77.3	-83.6	0.56
N-propylformate	81- 82	-93.0	0.598
N-propylacetate	101-102	-95.0	0.70
Methyl N-Buthyrate	1102.8	-84.0	0.73
Ethyl N-Buthyrate	120-121	-100.8	0.88
N-Buthylacetate	125-126	-73.5	0.99
Ethylisovalerate	145-146		0.99
Ketones			
Acetone	56.5	-81	0.47
Methylethylketone	79.6	-86	0.60
2-Methylbutanone-3	95.0	-92.0	0.65
Diacetyl	88.0	ca. -4	0.72
Pentanone-2	102.0	-78.0	0.74
2-Methylpentanone-4	117- 9	-84.7	0.82
Aldehydes			
Acetaldehyde	21.0	-123.5	0.45
Propanal	49.0	-81.0	0.498
Butanal	75.0		0.599
Isobuthylaldehyde	63- 64	-66.0	0.55
2-Methyl-butanal-4	92- 93	-51.0	0.72
Furans			
Furan	32.0/758mm		0.47
2-Methylfuran	65.0/759mm		0.52
2,5-Dimethylfuran	93- 94		0.63
Pyrroles			
Pyrrole	131.0	-24	1.32
N-Methylpyrrole	114-5/746mm		3.34
Alcohols			
Metanol	64.7	-978	0.62
Propanol-2	82.4	-89.5	0.67
Ethanol	78.4	-114.5	0.69
Propanol-1	97.2	-127.0	1.00
Buthanol-2	99.5	-114.7	1.25
Buthanol-1	118.0	-89.8	1.60
Pentanol-2	119.9		1.97
Pentanol-1	138.1	-78.9	2.20
Hexanol-1	135-157.5	-51.6	2.74
Heptanol-1	175.0/756mm	-34.6	3.29
Dimethylsulfide	37.3	-98.3	0.46
2,3-Pentanedione	139/746mm	-23.2	0.98
2,4-Pentanedione			0.98

第3表

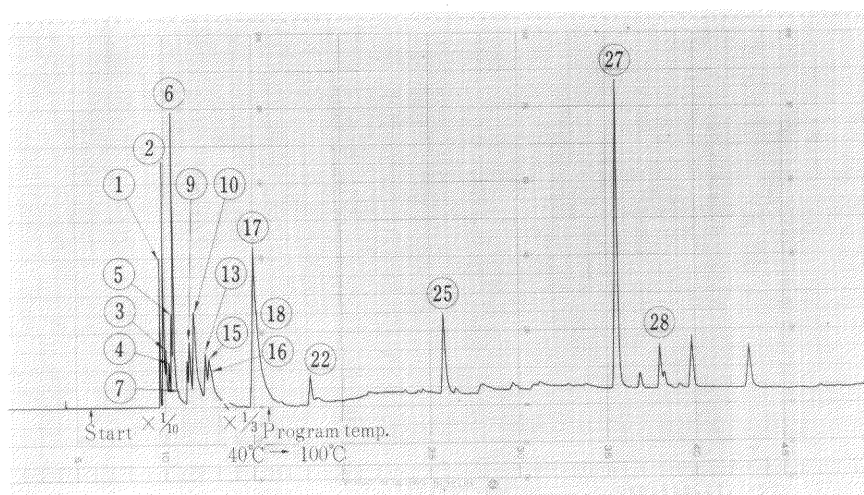
Peak No.	Standard Compound
1	Isoprene
2	Acetaldehyde
3	Dimethylsulfide ; Methylformate
4	Acetone
5	Propylaldehyde
6	2-Methylfuran
7	Ethylacetate
8	Isobuthylaldehyde
9	Methylethylketone
10	2,5-Dimethylfuran
11	Methylalcohol
12	Ethylalcohol
13	Isopropylalcohol
14	N-propylacetate
15	Diacetyl
16	Isovaleraldehyde
17	Ethyl n-buthyrate
18	2,3-Pentanedione
19	N-propylalcohol
20	N-Buthylacetate
21	Isobuthylalcohol
22	Pyrrole
23	N-Buthylalcohol
24	Isoamylalcohol
25	N-Amylalcohol
26	N-Hexylalcohol
27	N-Hepthylalcohol
28	N-Methylpyrrole



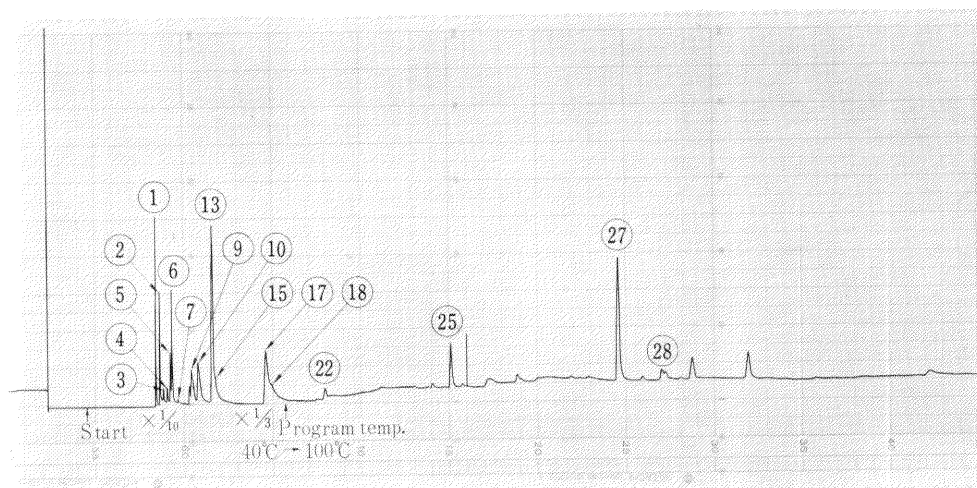
第1図



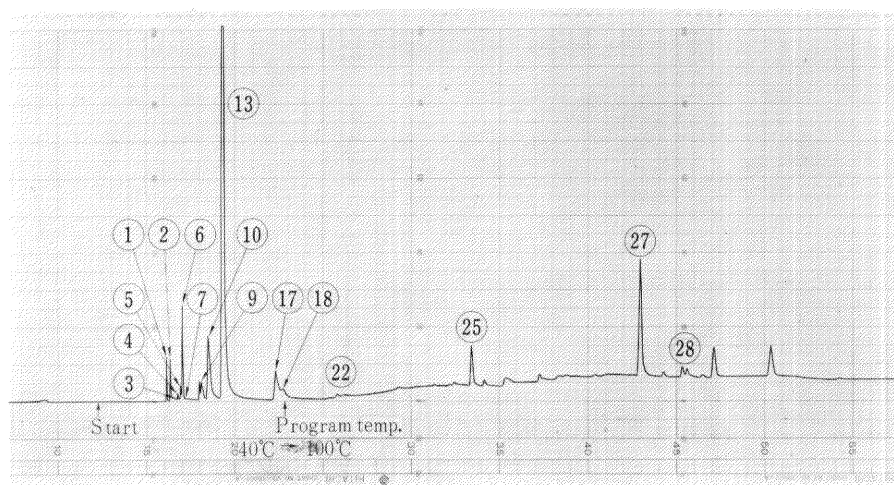
第2図 Standard mixed Compound



第3図 Brazil



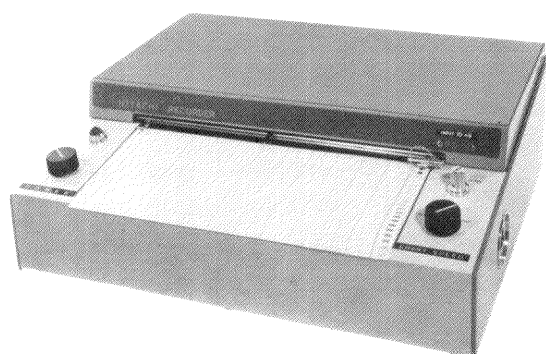
第4図 Mexico



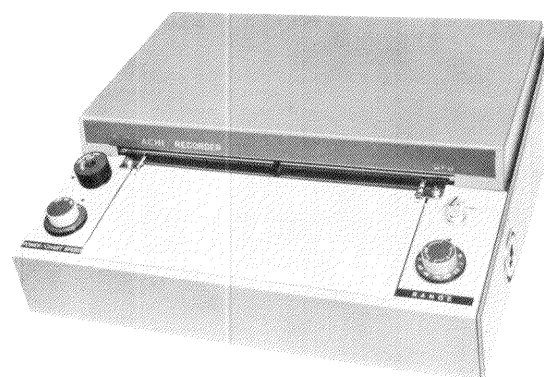
第5図 Salvador

日立理化学用記録計

笹間純也*



第1図 QPD₃₃形 卓上記録計



第2図 PQD₅₃形 卓上記録計

* 日立製作所 那珂工場

1. 概 説

従来、電子管式自動平衡記録計は工業用、電力用が主であり、最近はこちら記録計が各種実験、研究機関において使用されるようになってきた。しかしながら、これら記録計はもともと工業用、電力用として設計、製作されているところから、実験室で使用される場合には、性能、仕様、その他の面で不都合な点が多々見られた。したがって最近では、最初から実験室で使用されることを目的とした記録計が、設計、製作される傾向にある。

QPD₃₃ 形および QPD₃₃ 形卓上記録計は理化学用および実験室での使用を目的として設計、製作され、従来記録計では入力定格電圧 3mV 程度が限度とされていたものを、これら記録計では 1mV を可能にし、かつ応答速度 1 秒の高性能を有している。

特に、これら記録計は高感度、高速度、使用簡便の 3 点に留意し、入力定格電圧 1mV、感度 0.1% 以下、応答速度 1 秒以下、かつ現象の速さ、あるいは必要測定時間の長短に応じて記録紙送り速度を前面パネルに取り付けたダイヤルにより、容易に変速切換えが可能である。また、理化学用および実験室用記録計で重要であるクロスモードおよびコモンモードにつき特に考慮が払われている。

2. 標準仕様

QPD₃₃ 形および QPD₃₃ 形卓上記録計の標準仕様を第 1 表に示す。表中クロスモードとは第 3 図に示すように被測定信号源に含まれる交流分の影響の度合を示すものであり、コモンモードとは第 4 図に示されるように入力端子とアース間に加わる電圧による影響度合を示すものである。

3. 用 途

これら記録計は直流電圧に変換されたあらゆる現象の記録測定を行なわせることができるが、特に、これまでの記録計では類を見ない直流電圧 1mV の微小入力を記録測定することができるので、従来の記録計でなしえなかった現象の解析に有効である。

(1) 化学計測関係

(a) ガスクロマトグラフ用記録計……………これら記録計を使用することにより、今まで記録できなかった微小成分要素も記録できる。第 5 図に QPD₃₃ 形卓上記録計と KGL-2B 形ガスクロマトグラフの組み合わせによる測定結果を示す。

(b) 分光光度計用記録計……………EPU 形および 139 形可視紫外分光光度計と組み合わせ使用できる。

(c) 炎光、蛍光光度計用記録計……………FPF-2 形、FPF-2A 形炎光光度計および FPL 形蛍光光度計と組み合わせ使用することにより精度よく測定できると共に少量サンプルまたは光化学変化するサンプルの測定に便利である。また、人員の節減ができる。

(d) pH 計用記録計……………日立-堀場製 M-4 形および M-5 形 pH 計と組み合わせることにより pH の時間的变化および pH の

変化の拡大記録をさせることができる。

(2) 物理計測関係

(a) ひずみ、力の測定……………ストレーンゲージによる変換器と組み合わせることにより、ひずみ、力などの記録測定が可能である。

(b) 温度の測定……………サーミスタ、熱電対および測温抵抗と組み合わせることにより温度測定が可能である。

(c) 粒度分布の測定……………PSA-2 形粒度分布測定装置と組み合わせることにより粉末冶金などの粒度分布を測定することが可能である。

(3) そ の 他

通信、エレクトロニクスなど工学、理学あるいは医学方面で各種現象の変換された量が直流信号であるものにはすべて適用できる。

4. 付属装置

これら記録計のすぐれた機能をより効果的に活用するために、次の付属品を使用することにより、その性能をいかに発揮できる。

(1) 分圧器および分流器……………本器を使用することにより広範囲の電圧および電流の測定が可能となる。すなわち、切換えスイッチにより 12 段階に DC 1mV~200V および 1μA~200mA までの広い範囲にわたっての電圧および電流の測定が可能となる。

(2) pH 計用付属品……………日立-堀場製 M-4 形および M-5 形 pH 計と組み合わせる際に使用され、pH 中心値を 0~14 pH まで 1 pH ごとに任意の値に設定でき、かつ測定範囲を ±1, ±2.5, ±5 pH に切り換え測定が可能である。

(3) 温度測定用付属品……………サーミスタまたは測温抵抗と組み合わせる際に使用され、顧客の測定温度範囲により設計、製作する。

(4) 冷接点補償器……………熱電対と組み合わせ使用の際に用いられる。本器も顧客の測定温度範囲により設計、製作する。

(5) 巻取装置……………ときによっては長時間の測定を行なう際、記録紙を巻き取ることが必要となるが、本器を取り付けることにより自動的に巻取ることが可能となる。

(6) 較正用標準電源……………正確な測定を行なうためには記録計を定期的に較正しなければならないが、本器は較正に必要とされる標準電圧 1mV および 10mV が ±0.2% の精度で得られる。

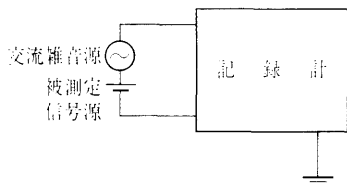
5. 特 長

(1) 高感度……………定格入力電圧 1mV で感度 0.1% 以下の高性能を有するので、微小変化の現象記録に好適である。

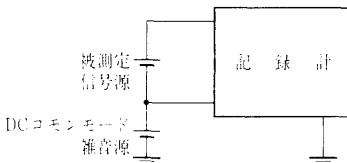
(2) 応答速度……………フルスケールペン移動時間が 1 秒以下であるので、早い現象変化の記録に好適である。

(3) 入力回路のフローティング……………コモンモード雑音に考慮を払い、AC 10V, DC 100V に対し誤差 ±0.1% 以下である。

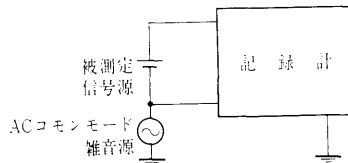
- (4) 操作性……記録紙送り速度が前面パネルダイヤルにより容易に変えられ、記録紙送りが水平送りのためチェックマークの記入が容易である。
- (5) 被測定量に影響を与えず測定可能である。
- (6) 軽量、携帯に便利である。
- (7) 保守、点検が容易である。



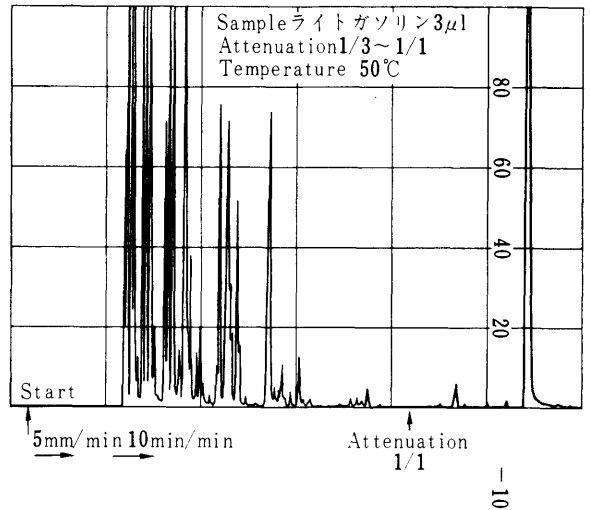
第3図 クロスモード説明図



第4図(a)
DCコモンモード説明図



第4図(b)
ACコモンモード説明図



第5図 測定結果

第1表 標準仕様

項目	品 種	QPD ₃₃ 形卓上記録計	QPD ₅₃ 形卓上記録計
定格入力電圧		1mV または 10mV (いずれか一種類)	1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV 1, 10 V (11段切換え)
入力インピーダンス		不平衡時 入力電圧 1mV の場合 5kΩ 以上 入力電圧 10mV の場合 1MΩ 以上	1mV レンジ 不平衡時 5kΩ 以上 2mV ~ 1V レンジ 平衡時 1MΩ/V 10V レンジ 平衡時 1MΩ
応 答 速 度		フルスケールペン移動時間 1秒以下	フルスケールペン移動時間 1秒以下
感 度		フルスケールの 0.1% 以下	フルスケールの 0.1% 以下
精 度		フルスケールの ±0.5% 以下	記録計本体 ±0.5% 以下 分 圧 比 ±0.5% 以下
記録紙送り速度		5, 10, 40mm/min の 3 段切換え	20, 60, 240mm/min & 20, 60, 240mm/h の 6 段切換え
記録紙有効幅		250mm	250mm
入 力 端 子		フローティング	フローティング
零 点		左零点固定	零点フルスケール移動可能
磁 界 影 響		1Oe にて ±1% 以下	1Oe にて ±1% 以下
ク ロ ス モ ー ド		入力電圧と等しい 100% リップルを加えて ±0.1% 以下	入力電圧と等しい 100% リップルを加えて ±0.1% 以下
コ モ ン モ ー ド		AC 10V にて ±0.1% 以下 DC 100V にて ±0.1% 以下	AC 10V にて ±0.1% 以下 DC 100V にて ±0.1% 以下
電 源		AC 100V, 50 または 60 c/s	AC 100V, 50 または 60 c/s
寸 法		幅 406×高さ 145×奥行 350mm	幅 412×高さ 151×奥行 352mm
重 量		約 10kg	約 11kg

THE HITACHI Scientific Instrument News Vol. 9 No. 1

昭和41年1月20日印刷

昭和41年2月1日発行

非 売 品

年6回毎偶数月発行

編集人 藤 森 慶 一

発行人 白 川 義 雄

発行所 株式会社 日立製作所

印刷所 株式会社 日立印刷所