

新 し い 自 動 分 析 計

Recent Automatic Analyzers

黒 羽 逸 平* 小 沼 武 男*
Ippei Kuroha Takeo Onuma

内 容 梗 概

分析機器の発達によって分析の操作は能率化され、個人誤差は除かれつつあるが、なお分析には人力に依存する部分が多く、分析の自動化が望まれている。特にオートメーションプラントにおいては、原料、製品の品質を即座に測定して制御する目的から、自動分析計を望む声が強い。従来ある種の対象物の分析には物理的特性を利用した分析計が用いられていたが、一般的対象物の分析には化学分析を自動化した自動分析計を必要とする。自動分析計は対象物、分析目的によって分析の方式、構造を異にし、一般用途の計器の製作は困難であるため、製品化が遅れていたが、近年欧米において数種の自動分析計が発表され、分析の自動化に先んがつけられた。日立製作所においても二、三の自動分析計を製作したので紹介する。

1. 緒 言

分析技術は技術革新の根底をなすもので、基礎研究、生産工程に必ず付随しているが、その操作は熟練を要する度が高く、また個人誤差のはいりやすいことが通念である。機器分析の発達によってこの傾向は大いに修正され、非熟練者がきわめて高精度の分析を実施している例が少なくない。しかしながら現在利用されている機器分析は分析の最終行程において物理量を読み取るに役立つのみであって、分析操作自体は依然として人力にゆだねられている場合が多い。この操作が実は分析の真髄であって、熟練度を要するのはこの部分である。この分析操作を機器によって行ってこそ、初めて個人誤差を排除できるものである。分析機器の発達の過程として、今後は分析操作を含めた自動分析機器が開発されることは必然のすう勢である。

生産工場のオートメーションプラントにおいては製品の品質を管理するために製造工程中において分析を行い、ただちに制御系統に帰還することが行われている。従来はこの目的のためには密度、熱伝導度、電気伝導度などの物理的性質を利用して行われていたが、この手段は特定の対象のみに限られ、一般的目的には化学分析による分析値を基礎として管理しなければならない。自動分析計はこのような目的のため最も強く要望されている。

2. 現場分析の自動化

火力発電所、石油精製、合成樹脂、アルコール製造を初めとする各種化学工業、繊維、パルプ工業などにおいては、製造工程中の原料、処理液、製品の品質、組成を常時監視し制御する必要がある。現在このようなプラントでは、現場配管系から試料を採取して、分析室において人手によって分析し、その結果を調節担当部門に通報して調節器を操作するという経路によって管理している。この操作を自動機器に置き換えることによって、分析操作時間の短縮および採取して分析に着手するまでの時間、分析結果通報までの時間の省略ができるため、分析の時間遅れを大幅に短縮することができる。それにより分析ひん度、試料採取点あるいは分析物質の種類を増加することができ、管理の正確を期することができる。また試料の変質(酸化、分解、沈澱、重合など)を最少限に止め、測定条件を均一にすることにより分析精度が向上する。さらに一步進めて、有毒そのほか危険のため人手によって分析ができないもの、採取することによって組成が変化するものが分析できる可能性を生じ、品質管理に大きな偉力を加えることになる。

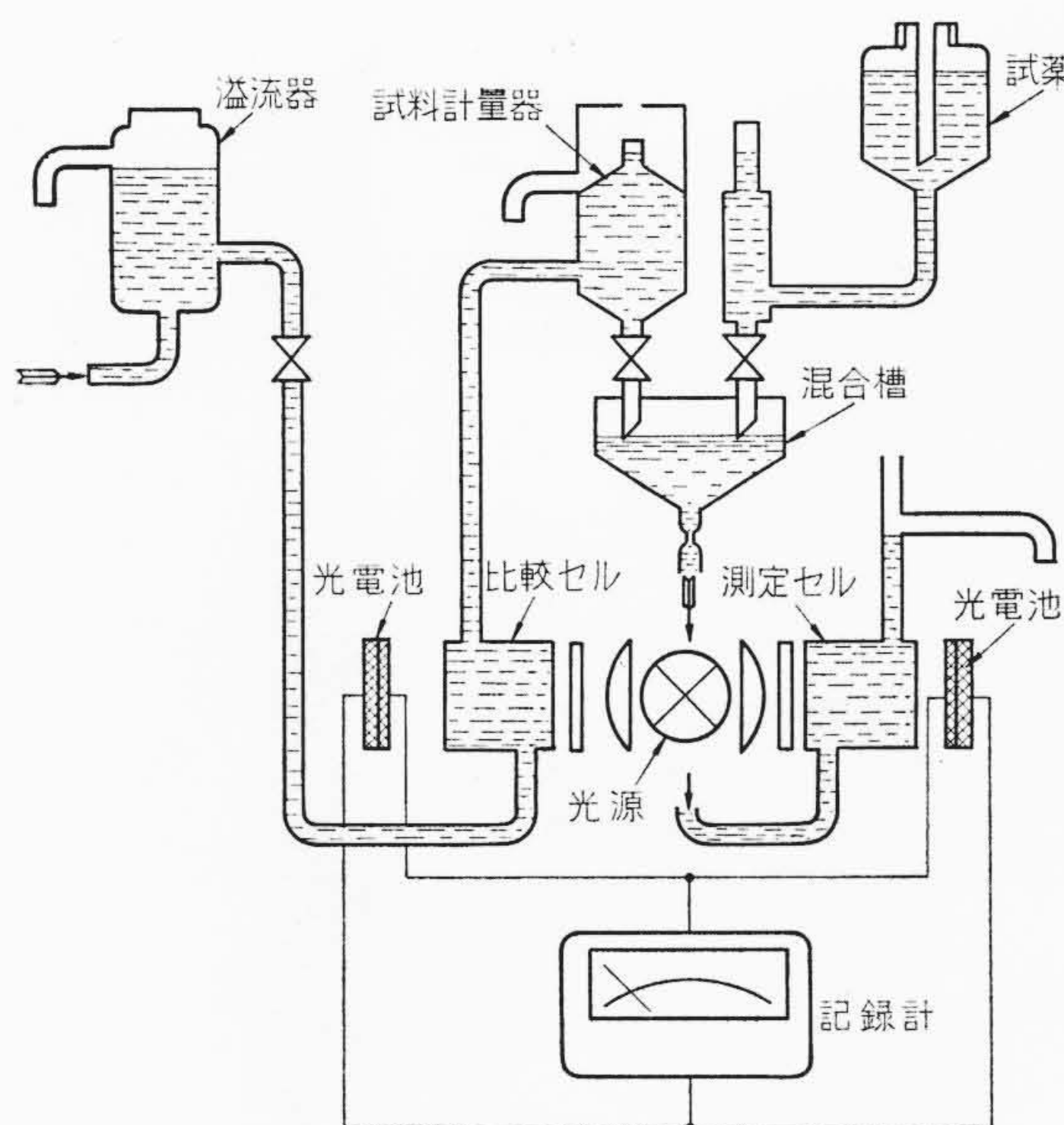
* 日立製作所那珂工場

現在数多くの工業用分析計が作られているが、その多くは物理的特性を利用した特殊な対象物に限られ、一般的用途に対しては適しないものが多い。一般的対象物は化学分析による必要がある。化学分析のうち、比色分析および滴定分析は自動操作に適し、適用物質が多いため、現在要求されている対象物質の分析の多くの部分を処理することができる。このような理由から最近自動比色分析計および自動滴定分析計が製品化され、工業プラントあるいは研究用に利用されはじめた。

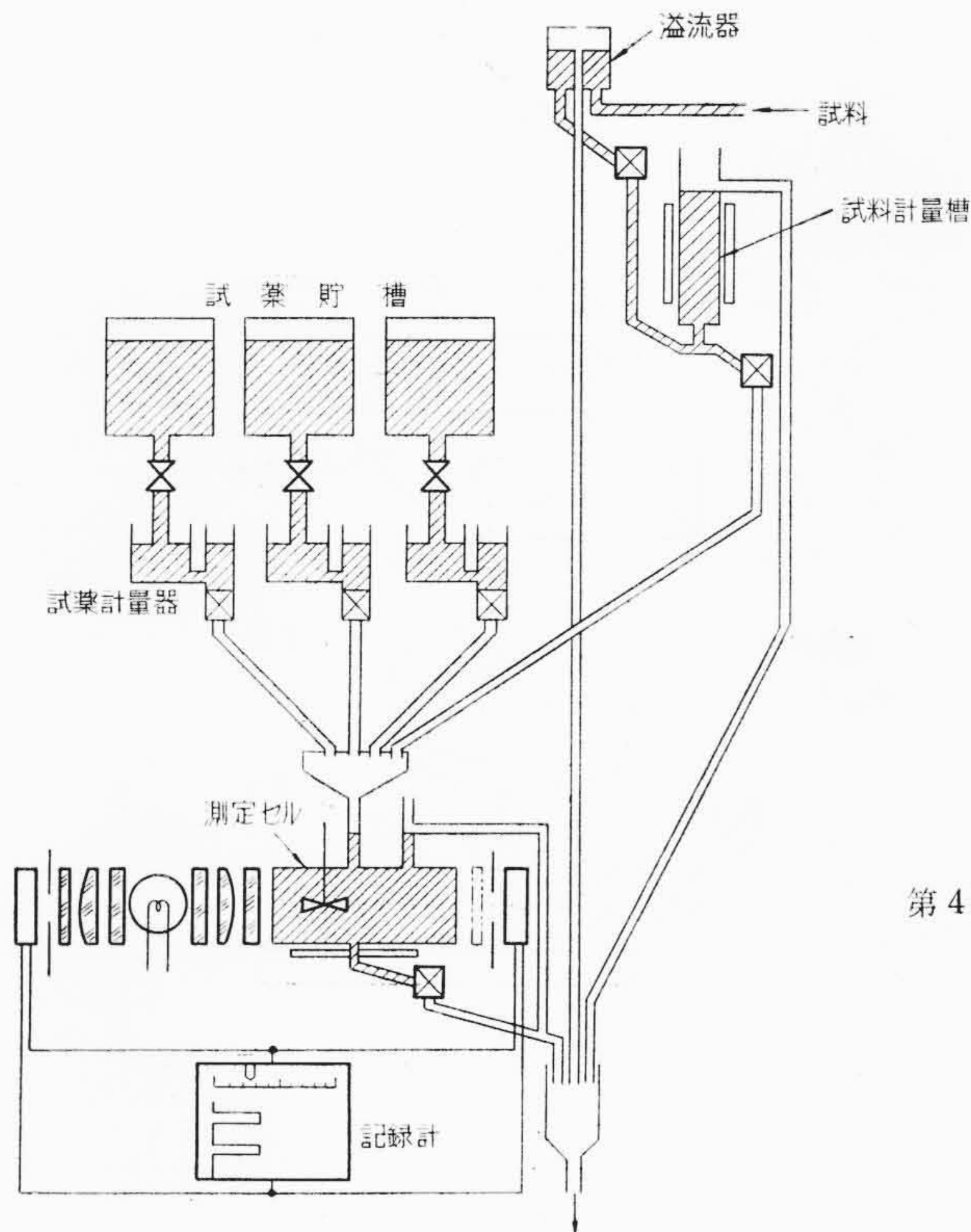
3. 自動比色分析計

有機試薬の発達によって比色分析法は急速な進歩を遂げ、分析室の分析の仕事の多くの比率を占めるに至っている。比色分析は対象物質を分離することなしに、その物質の化学的特性に着目して、固有の吸光物質を生成する試薬を添加し、吸光物質の吸光度を光電光度計によって測定し分析する方法である。この分析法は操作が簡単であってしかも微量分析が可能であることから、従来重量分析あるいは容量分析によって行っていたものの多くが比色分析に置き換えられるに至った。分析の操作が簡便化されたために、今まで煩雑なために見送っていた分析を手軽に行う機会がふえ、比色分析の仕事量は急激に増加している。

火力発電所においてはボイラの罐水、給水などを分析管理しているが、管理の完全を期するためには分析の仕事量がはなはだ大きなものとなる。Bran und Lübbecke, Milton Roy⁽¹⁾などはボイラ罐水、給水中の溶解物質の分析を主目的とした自動比色分析計を製作している。わが国では日立製作所が溶解シリカの分析を目的としてシリカ分析計を製作した⁽²⁾。第1図はBran und Lübbeckeの残留塩素計の説明図である。被検試料は溢(いつ)流器から比較セルを経て計量器にはいり計量される。発色試薬は数日分が貯槽に貯えられ、測定ごとに計量器によって計量される。電磁弁を開くことにより、計量された試料と試薬は混合槽に流入し混和発色する。発色液は毛細管を通り測定セルにはいる。測定セルと比較セルとの中間に光源があり、発色液を透過した光は光電池によって検出され、試料の色を補償するため比較セルを透過した光との差が記録される。第2図はMilton Royの比色分析計を水質硬度測定用として構成したものを示す。特殊なダイヤフラムポンプによって試料と試薬を連続的に送入し比色分析を行う。第3図は日立シリカ分析計の説明図を示す。試料水は計量槽において計量され、電磁弁を開くことによって、測定セルに送入される。試薬はすべて貯槽に貯えられ、常に試薬計量槽に補充される。それぞれの電磁弁が開放することにより定量を発色槽に流下する。分析操作はJIS K0101に規定されたモリブデン青法に準拠



第1図 Bran und Lütke 残留塩素計

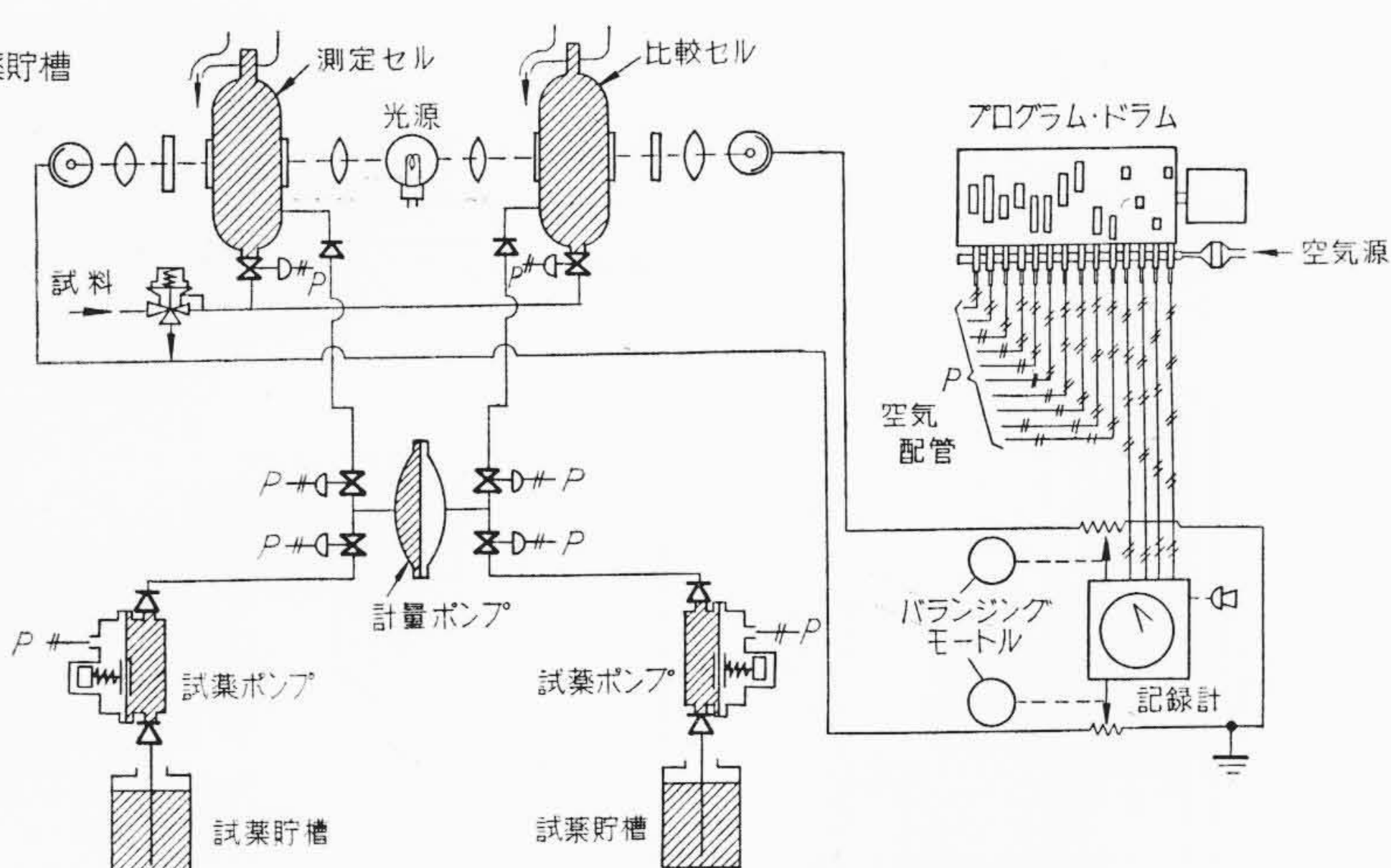


第3図 日立シリカ分析計

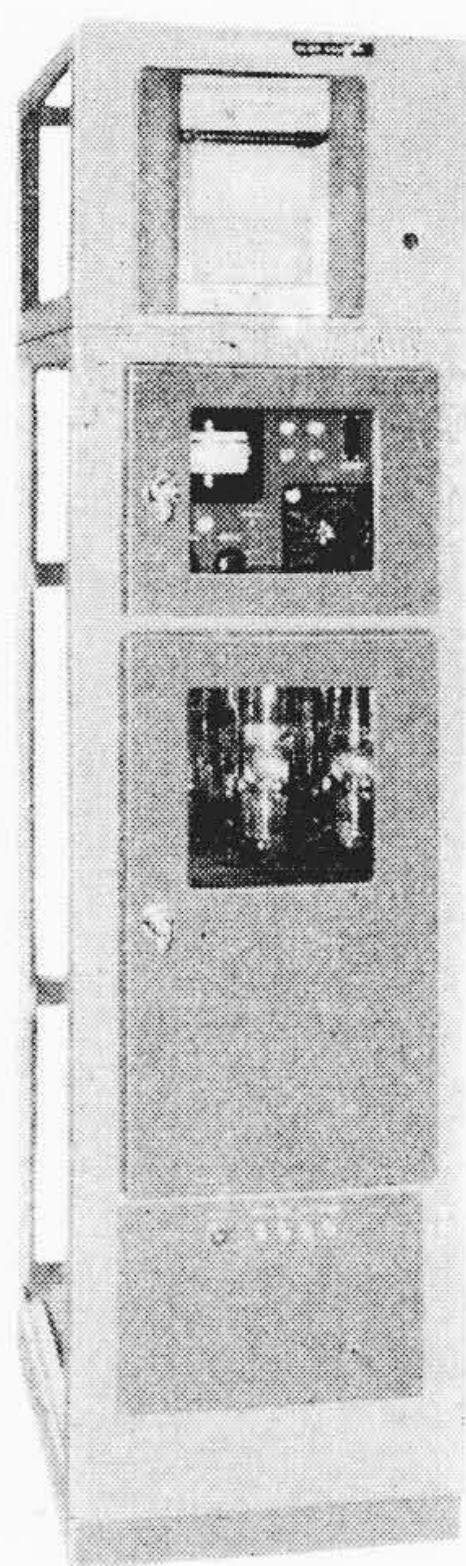
し、試薬の添加順序および間隔はあらかじめ定められたプログラムに従って電磁弁を開閉するように構成されている。第4図は全体の外観を示す。

4. 自動滴定装置

滴定分析は重量分析とともに分析の絶対値が得られる分析法であり、重量分析に比して操作が簡単で微量分析ができるため、広く利用されている。特に比色分析と同様に発色試薬の進歩によって滴定終点の検出を光電光度計によって行うことができるようになったため、分析対象物の種類が増し、利用される機会が多くなった。従来作られている自動滴定装置は、滴定の終点を自動的に検出するにとど



第2図 Milton Roy 硬度計



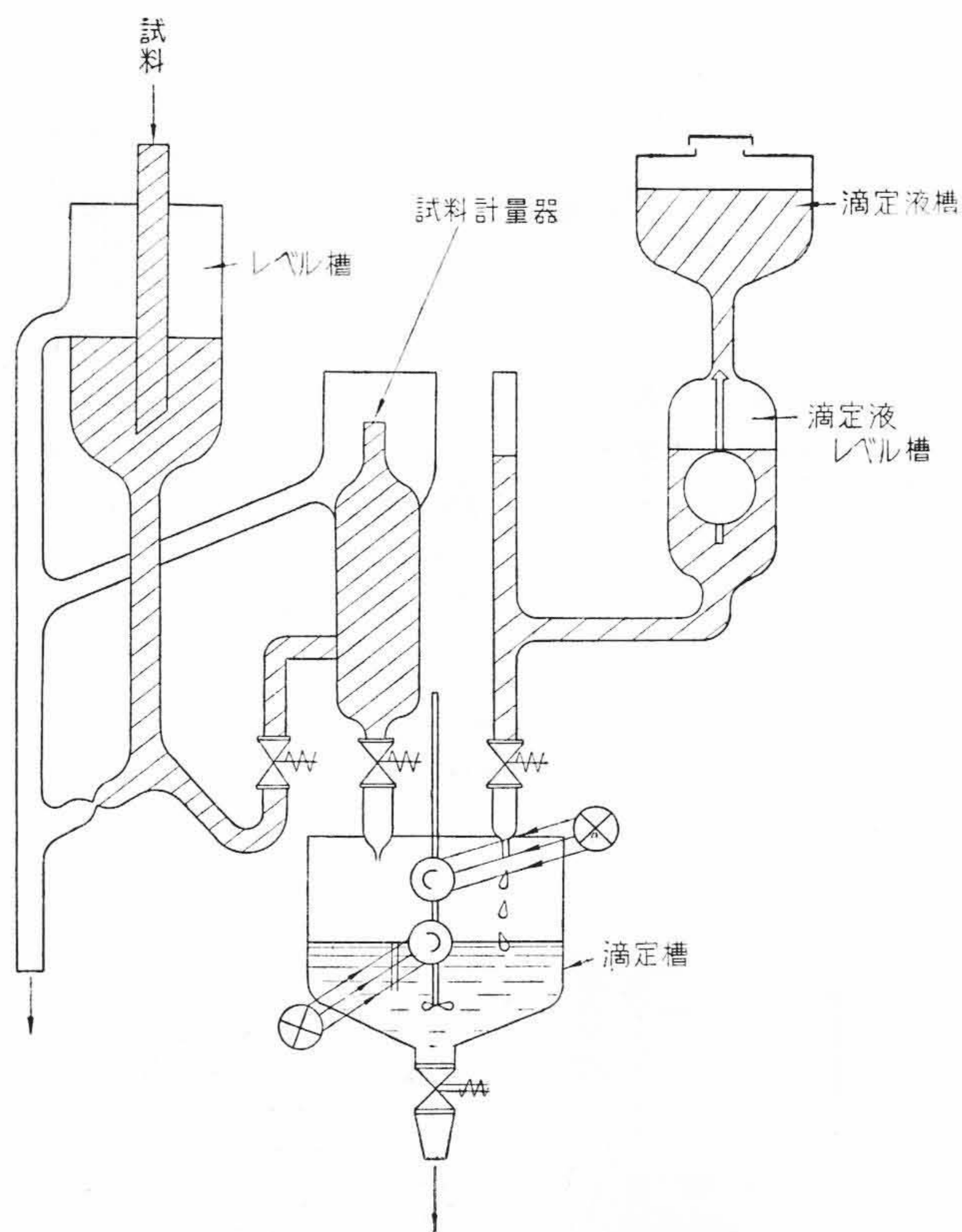
第4図 日立シリカ分析計外観

まり、滴定分析の全操作を自動化した自動滴定分析計の完成は遅れている。Bran und Lütke は光度滴定により強酸または強アルカリの測定を行うための分析計を製作した。第5図はその説明図である。標準溶液の滴下容量は光電的計数器によって滴下数を計数記録している。Scientific Instruments, Ltd.⁽³⁾ および Baird and Tatlock⁽¹⁾ は電流滴定装置および電位差滴定装置を、日立製作所はキレート滴定法による自動光度滴定装置⁽⁵⁾ を製作した。第6図は自動光度滴定装置の説明図、第7図はその外観を示す。滴定分析においては試料の計量および標準溶液の計量がいずれも正確を要し、その計量精度がただちに分析精度に影響するため、日立自動光度滴定装置においては試料計量器として第8図に示すせん断方式のものをを用い、かつ計量試料は希釈液によって洗い流す方式を採って成功した。標準溶液はプランジャによって注加し、その容積はプランジャの移動量をしゅう動抵抗の抵抗値に転換して記録計に接続する。また滴下速度を2段に切替え、まず急速に適下することによって、終点において生じる色の变化に先立つ局部的の色の变化を検知して滴下速度を緩速度に切替えるので、滴定所要時間を短縮し、しかも正確な終点を検出することができる。

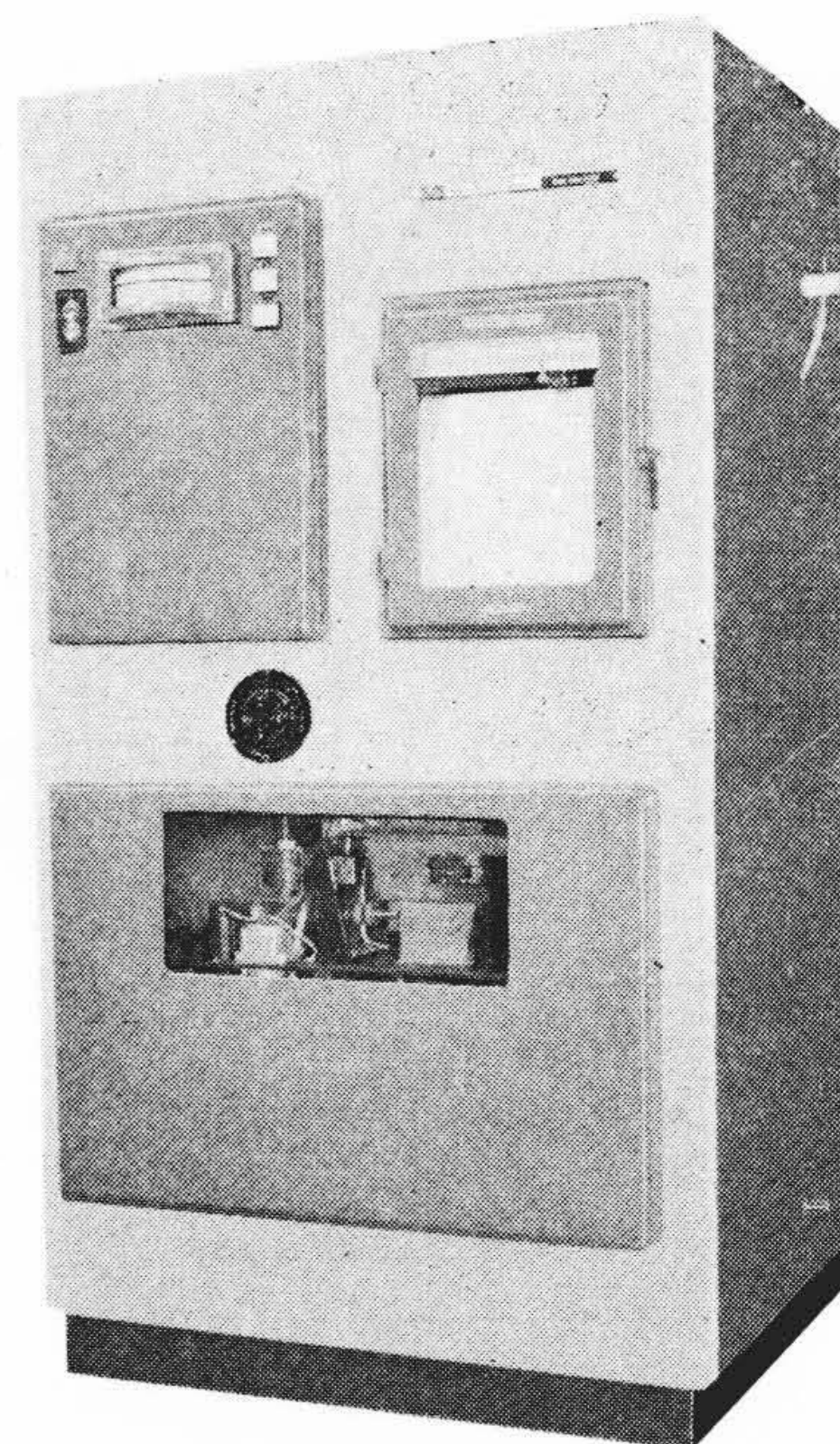
5. 研究用自動分析計

分析を自動化する要望は昼夜連続分析の必要のある現場分析において最も強く表明され、自動分析計も工業用のものがまず製作された。しかし研究室においても、最近の仕事量の増大に伴い自動分析計の必要性が強くなっている。Technicon Instruments Corp. の Auto Analyzer⁽¹⁾ は各種物質の分析に適合する比色分析計で、多数の試料を継続して分析する能力がある。

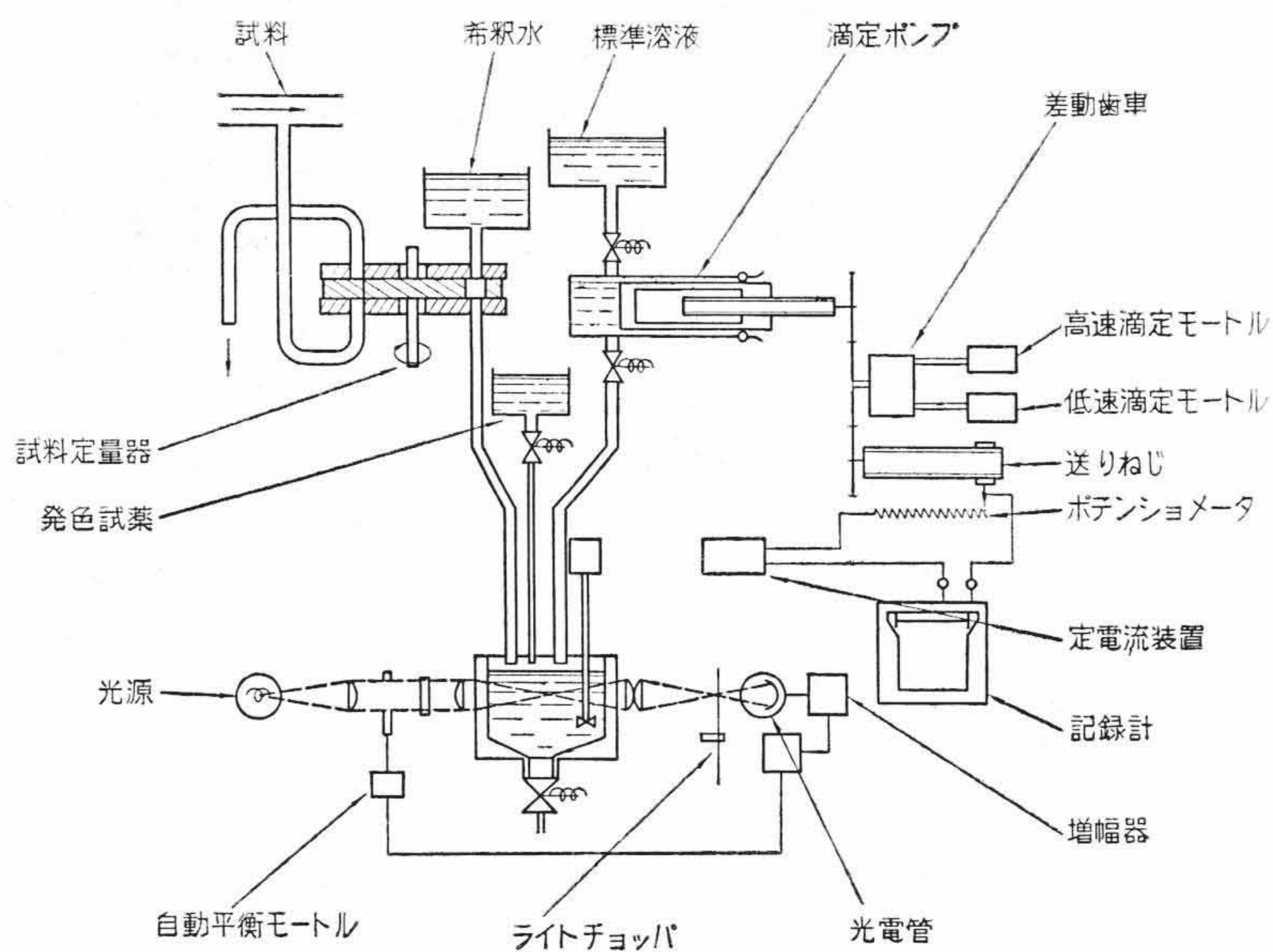
液体クロマトグラフィーによる分析は組成成分の同時分析ができ、生体成分、有機化合物、色素染料、土壌、肥料などの分析に有力な手段となっているが、分析に数時間ないし数日を要し、溶出成分の分析にはなほだしい手数を要するため、溶出成分を自動的に分



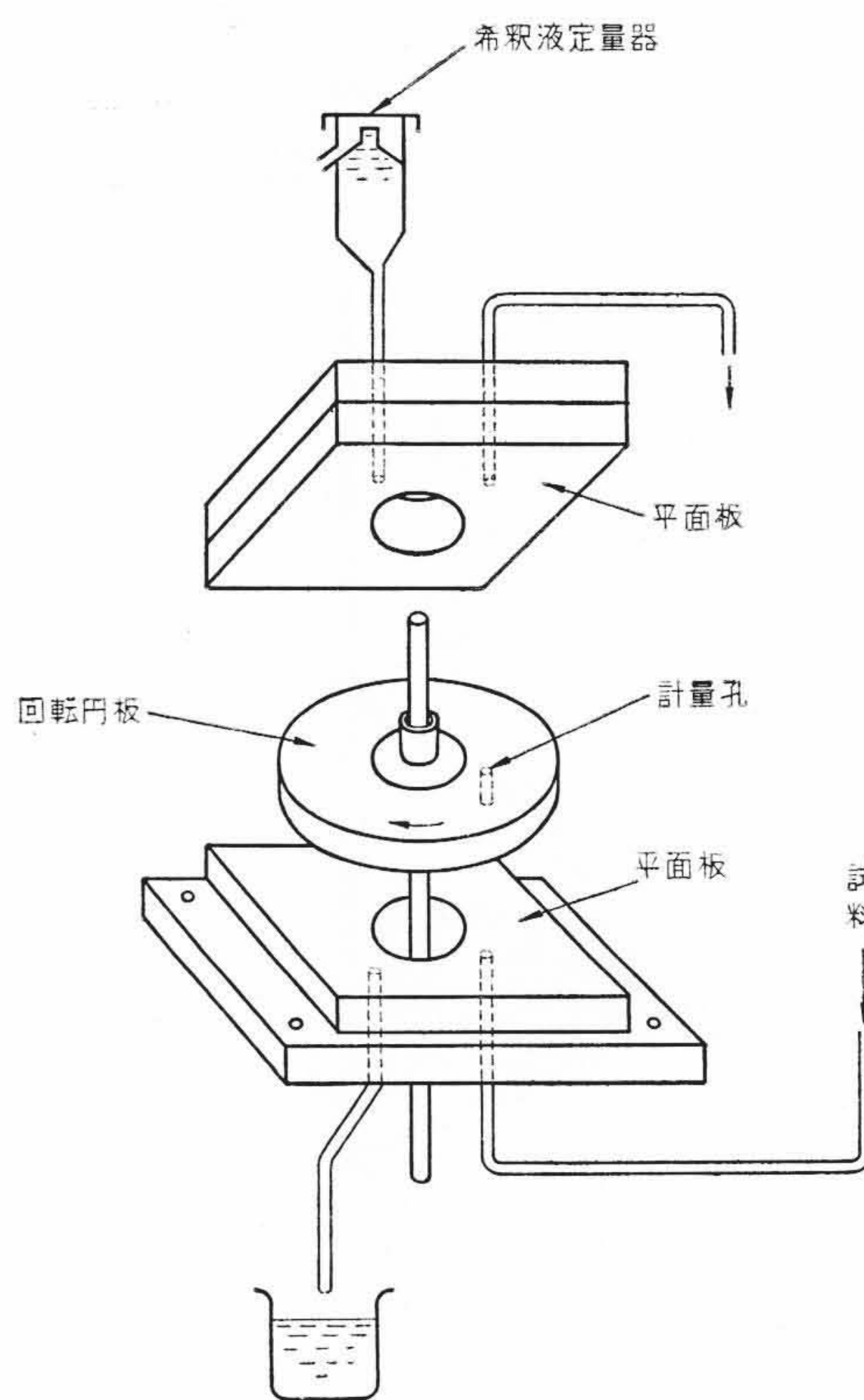
第5図 Bran und Lütke 滴定分析計



第7図 日立自動光度滴定装置外観



第6図 日立自動光度滴定装置



第8図 試料計量器

析記録することが企てられている。Beckman Instrument Corp., Phoenix Presion Instrument Co. などはアミノ酸の液体クロマト溶出分析を目的としたアミノ酸分析計を製作している。

6. 結 言

分析はほとんどあらゆる製造工業，理化学研究に付随し，基礎的資料を提供するものである。機器分析の発達によって分析操作は著しく能率化されたが，なお熟練と時間とを要する実状である。この解決は分析操作を含めて自動操作する自動分析計に待つところが多

い。自動機器による分析は，分析時間を縮減するに貢献するだけでなく，従来の人手による分析の観念を脱却し，合理的な分析の誕生すべき転機に立っているといえよう

参 考 文 献

- (1) Sidney Siggia: Continuous Analysis of Chemical Process Systems, 349, 358 (1959)
- (2) 桜井, 黒羽, 谷島: 日立評論 41, 1303 (昭34-10)
- (3) J.F. Brown, R.J. Wire: Analyst, 83, 493 (July 1958)
- (4) D.B.L. Elliot, A.B. Oaten: Analyst, 85, 508 (Tuly 1960)
- (5) 黒羽, 小沼, 斎藤, 大貫, 佐藤: 日立評論 42, 783 (昭35-7)