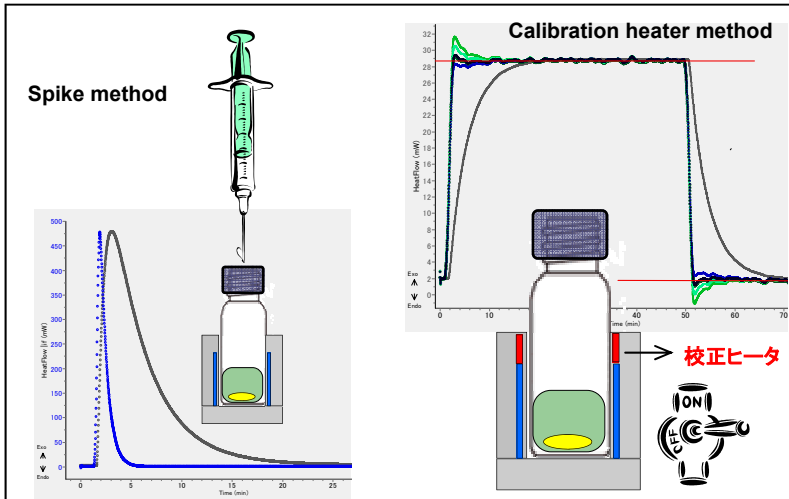


Technical Note テクニカルノート No.TN-50/2 10-June`08

Title: SuperCRCの校正ヒータの活用



スイッチをON/OFFするだけの簡便操作で、実際の測定条件で時定数補正できるのが校正ヒータ法です。しかし校正ヒータ法はテクニカル・ノート No.49に示すように、時定数補正後の信号ノイズが大きくなります。そこで大きな熱量信号を注入することによりノイズに悩まされることのないスパイク法が提案され、校正ヒータ法はあまり使われなくなりました。**CALISTO**のInverse Filterはこのノイズを小さくして時定数補正ができるので、便利な校正ヒータによる時定数補正が使用できるようになりました。

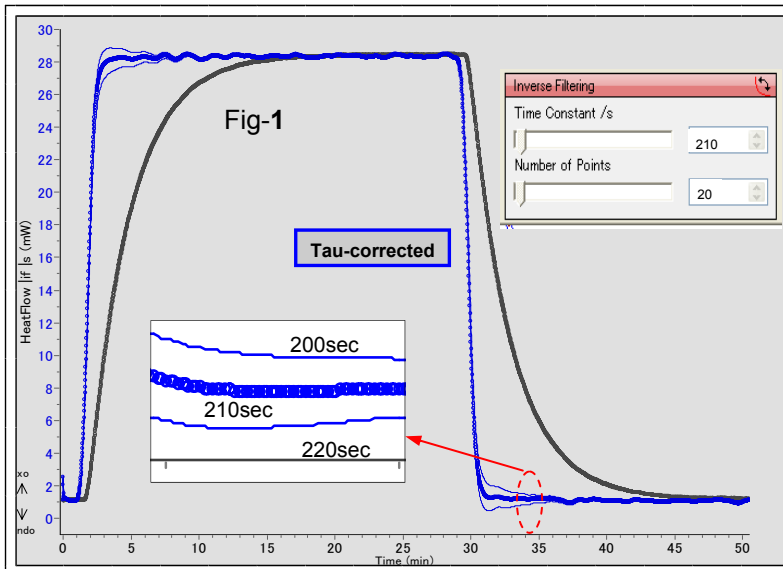
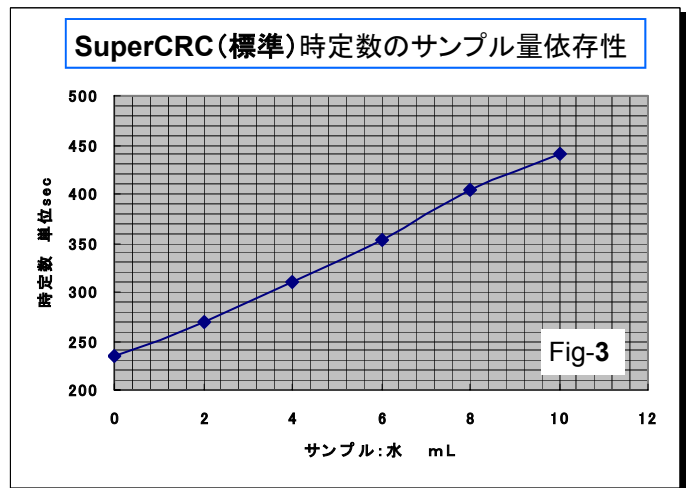
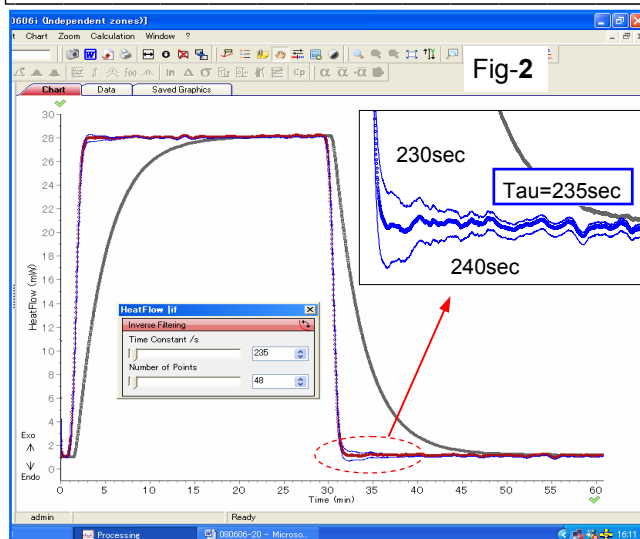


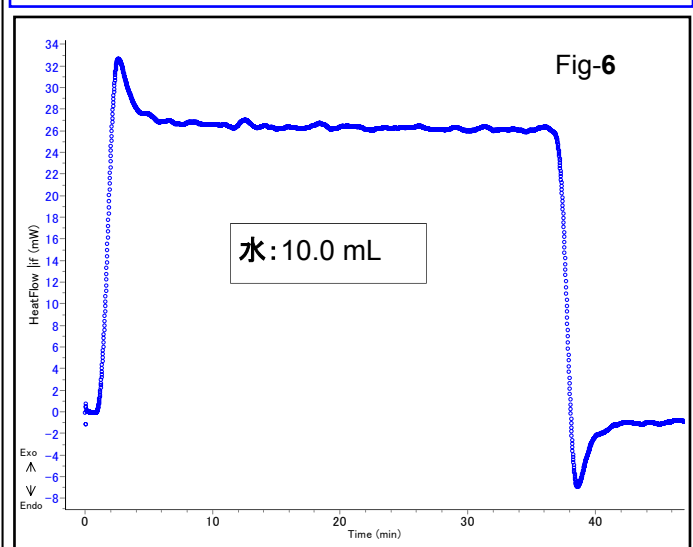
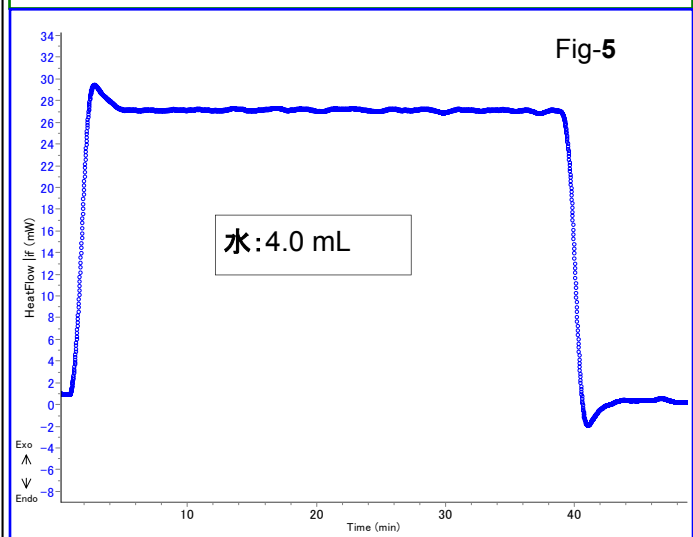
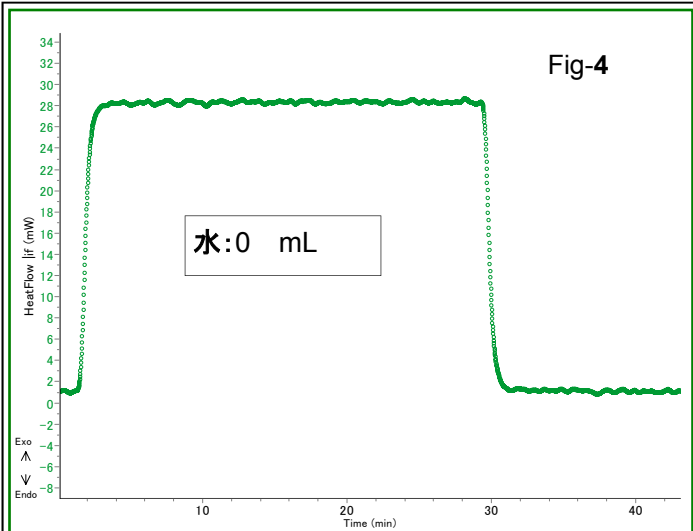
Fig-1 は測定容器(バイアル)をセットしない条件、つまり検出器だけで校正ヒータをON/OFFしたときの測定です。この測定データから検出器の時定数を求めると $\tau = 210 \pm 10 \text{sec}$ となります。**Fig-2** はCalistoのPC上の画面です。測定容器のみをセットした場合の時定数は $\tau = 235 \pm 5 \text{sec}$ となります。このようにInverse Filterは5~10secの精度で時定数を読み取ることができます。実際の測定ではサンプル容器、マグネチック回転子、測定サンプルが加わるので、時定数が大きくなります。**Fig-3**は測定サンプル(水)が2~10mL、攪拌(あり)条件での時定数です。



CALISTOで時定数評価用データから得られた時定数(単位sec)を使って、対象となる測定データの適正な時定数補正ができます。時定数評価用データは目的の測定が終了したにち、校正ヒータのON/OFFすることにより実際の測定条件で測定が可能になります。

Technical Note テクニカルノート No.TN-50/1 10-June`08

Title: SuperCRCの校正ヒータの活用



校正ヒータにより時定数評価用データを測定する場合、サンプル量(水)が2,4,6,8,10mLと増加するとともに時定数が大きくなります。また校正ヒータをOFFにしたあとのオリジナルデータの減衰曲線はサンプル量が増えるに従ってゆるやかになっていきます。

一方、大きなサンプル量(水10mL)の場合、時定数補正された曲線はFig-6に示すように“角”がでできます。

校正ヒータによる実験曲線を使って時定数を求める場合、減衰曲線が一度オーバーシュートしてからベースラインが一番早く安定する曲線を選択する判断基準となります。ここがスパイク法で時定数を求める判断基準と違うところです。

校正ヒータ法では測定サンプル量が多くなると補正後の曲線が角状になる事実を認めないと時定数を求めることができません。

スパイク法ではこのように角状にはなりません。スパイク法と校正ヒータ法と比較した場合、このような差があります。

原因として校正ヒータがサンプル容器の外側にあることに起因すると考えられますが、詳細なことは不明です。



時定数はサンプル容器内部でマグネット回転子で攪拌あり、攪拌なしでも大きく違ってきます。

理由はサンプルとして使用した水の室温付近の熱伝導率は $0.6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}$ であり、熱伝導率が低いからです。水はガラスバイアルの熱伝導率の60%程度しかありません。

水の対流効果を期待することはあまりできず、サンプル温度を均一にして熱放散を良くするには攪拌が必要です。

サンプル量が大きくなるほど、サンプル温度が不均一になるため攪拌の有無により時定数が大きく変化します。

一方、SuperCRC(標準型)にステンレス圧力容器(3.5MPa)の場合、ガラスバイアルほど攪拌の有無で時定数の変化はそれほど大きくはありません。しかし反応を均一にするためには攪拌が必要であることはいうまでもありません。

校正ヒータによる時定数補正はサンプルが多くなると補正後の曲線が角状になるというせさえ許容すれば、非常に便利です。