- (1957).
- 13) C. L. Luke, S. S. Flaschen : *Anal. Chem.*, **30**, 1406 (1958).
 - 14) 竹内次夫, 吉森孝良: 本誌, **9**, 780 (1960).
 - 15) M. S. Richmond, R. E. Telford : Unclassified, TID-5241, (1954), (U. S. Atomic Energy Commission).
 - 16) C. J. Rodden : "Proceedings of the International Conference for Peaceful Uses of Atomic Energy", 1956, Vol. 8, p. 197 (1955), (U. N., New York).
 - 17) H. Onishi, *et al.* : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 830 (1960).
 - 18) B. Manowitz, R. H. Bretton, R. V. Horrigan : *Chem. Eng. Process*, **51**, 313 (1955).
 - 19) 宮本正俊: 本誌, **11**, 511 (1962).
 - 20) 平野四蔵ほか: 工化, **62**, 622 (1959).
 - 21) M. W. Kelly : *Anal. Chem.*, **23**, 1335 (1951).
 - 22) 村木勇夫, 日色和夫: 日化, **78**, 850 (1957).
 - 23) C. L. Luke : *Anal. Chem.*, **27**, 1150 (1955).

☆

Separation of boron by distillation as methyl borate. (Studies on absorptiometric determination of microamounts of boron. III.) Masatoshi MIYAMOTO (Technical Research Lab., Tokai Electrode Mfg. Co., Fujisawa, Kanagawa)

In relation to the preliminary separation of boron to be determined with a curcumin-oxalic acid reagent, the volatilization loss of boron from a borate solution by evaporation and fuming with sulfuric acid, and that from a methanolic solution by evaporation have been studied in detail. It has been found that the evaporation loss is prevented completely by the addition of orthophosphoric acid to an acid solution of borate,

and that the presence of water more than 43% is required to prevent the volatilization loss when a methanolic solution is evaporated in the presence of calcium hydroxide.

Comparison of boron recoveries between several methods of distillation as methyl borate whereby hydrochloric, sulfuric, phosphoric and picric acids have been used shows that double distillation with 15ml portions of methanol is required for the complete recovery except in the case of phosphoric acid wherein triple distillation is required. A distilling apparatus provided with an inlet for carrier gas has been designed for its convenient use.

The author recommends the following procedure to separate whole of 0.05~2.50 μg . of boron associated with large amounts of sulfuric, hydrochloric and nitric acids: to an appropriate amounts of a sample solution placed in a transparent quartz ware, 0.5ml of concentrated phosphoric acid and, if necessary, 1~2ml of concentrated sulfuric acid are added. The solution is evaporated to about 2ml or fumed with sulfuric acid. It is transferred in a distilling apparatus and the boron is distilled into 50ml of water containing 1 m.eq. of calcium hydroxide by triple distillation with 15ml portions of methanol. The distillate is evaporated to dryness on a water bath and the boron is determined as described in the preceding report {M. Miyamoto, this Journal, **11**, 635, 115 (1962)}.

Methods of preparation also have been studied to obtain boron-free inorganic acids, calcium oxide and alcohols.

(Received June 15, 1962)

分取用ガスクロマトグラフ軸しん入り 大口径カラムおよび気化器の効果

岸本 賢一, 安盛 善一*

分取用ガスクロマトグラフにおいて、多量の試料を取扱う場合には断面積の大きいカラムを用いるほかに、試料導入の際、できるだけ短時間に試料を気化させることが必要であることを理論段数の式から計算した。そして、この結論にしたがって大容量(約 200ml)の気化室を試作し実験した結果、大容量気化室を用い、気化室温度を高くし、キャリアーガスの流速を大にすれば、多量の試料(約 5ml)をなら障害なくカラムに導入できることを明らかにした。

また、大口径カラム (ca. 35mm) を用いる場合には、充てん剤の粒度分布の不均一によってカラム分離能が低下することを明らかにし、カラムに軸しんを設けることによって充てん剤の不均一な粒度分布を防ぎ、カラム分離能を向上させることができることを確かめた。

* 株式会社柳本製作所研究部: 京都市東山区本町 17 丁目

1 緒 言

分取用ガスクロマトグラフにおいては1回の試料処理量が多いので、通常の分析用カラムでは固定相液体が試料で飽和されて十分な分離を得ることができない。したがって、分取用ガスクロマトグラフでは断面積の大きいカラムを用いて、カラムの単位断面積あたりの試料量が分析用ガスクロマトグラフの場合とほぼ同程度になるようにしなければならない。断面積の大きいカラムを得る方法としては、小口径のカラムを多数並列に用いる方法と、大口径のカラムを用いる方法とがあり、これらの方法については多くの研究者^{1)~3)}によって検討が加えられてきた。しかし、とくに後者については必ずしも結論が一致せず、たとえば、Bayer⁴⁾は口径10 cmのカラムを用いて、そのカラムの単位長さあたりの理論段数は通常の分析用カラムの場合と同程度であるという結論を得ているのに対し、一方、Johns⁵⁾らは口径0.7インチ以上のカラムでは理論段数が低下すると述べている。

著者らはこれらの異なった結論の導かれた理由を明らかにし、大口径カラムを用いた分取用ガスクロマトグラフの性能を明確にするために以下の研究を行なった。なお、分取用ガスクロマトグラフにおいてカラムの性能を比較する場合、試料導入の方法について十分注意を払わないと明確な結論を得ることができない。しかしながら従来、試料導入の方法についてはあまり注意が払われていないように思われるので、この点についても検討を加えた。

2 予備的考察

2.1 試料導入法について

分析用ガスクロマトグラフでは試料処理量が少ないので、通常試料が気化するに要する時間はほとんど考慮する必要がない。しかし、分取用ガスクロマトグラフでは試料処理量が多いので、しばしば試料の気化に要する時間が長く、そのために理論段数が低下することが考えられる。

今、クロマトグラムの基線におけるピーク幅を時間で表わして w とし、カラムに試料を導入してからピークが現われるまでの時間を l とすると、理論段数 T_p は(1)式によって与えられる。

$$T_p = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

分取用ガスクロマトグラフにおいて試料の気化に要する時間が長い場合、試料を少量ずつ逐次導入したのと同

じであると考えることができる。したがって、この場合得られるクロマトグラムは少量ずつ導入されたそれぞれの試料のクロマトグラムの重ね合わせたものとなる。そして、そのクロマトグラムの理論段数はそれぞれ(1)式で表わされるものとする、重ね合わされたクロマトグラムの理論段数は、(1)式の w に気化するに要した時間だけ長くなった値をそう入して求めることができる。

w の変化による理論段数 T_p の変化を求めるために(1)式を微分すると

$$\frac{dT_p}{dw} = -32 \frac{l^2}{w^3} \dots\dots\dots (2)$$

(1)式と(2)式から

$$\frac{dT_p}{T_p} = -2 \frac{dw}{w} = -\frac{1}{2} \frac{T_p^{1/2}}{l} dw \dots\dots\dots (3)$$

一例として、(3)式において $T_p=144$ 、 $l=18$ 分、 $dT_p/T_p=0.1$ とすると

$$dw=0.3 \text{ 分}=18 \text{ 秒}$$

となる。

(3)式からわかるように理論段数 T_p が大きくなればなるほど、また、保持時間 l が短くなればなるほど、試料気化時間 dw が理論的段数の低下 $-dT_p/T_p$ におよぼす影響が大きくなるので、分取用ガスクロマトグラフでは試料気化時間に十分注意しなければならないこととなる。

次に、分取用ガスクロマトグラフにおいて試料気化時間を短くすると、試料の気化にあたってその体積が急激に膨張するので、これについての対策を考えなければならない。

たとえば、分子量100の試料5gを150°Cの気化室に導入して5kg/cm²ゲージの圧力下で気化したとし、気化した試料がボイル・シャルルの法則に近似的に従うものとする、その体積は約300mlとなる。したがって分取用ガスクロマトグラフでは大容量の気化室が必要で、もしも気化室の容量が小さいと、気化室内の圧力が非常に上昇して試料の気化を妨げる結果となる。また気化室内の圧力上昇によって気化室から試料が逆流することになるので、これを防止するくふうが必要である。

2.2 カラムについて

分取用ガスクロマトグラフに大口径カラムを用いる場合、その性能を検討するためには大口径カラムにおけるキャリアーガスの流速分布について検討を行なえば十分で、その他の点については小口径カラムと全く同じであ

と考えてさしつかえない。

今, 充てん剤の粒度が均一で, しかもカラム中に一樣に充てんされているものとする, カラムの壁にごく近いところでは流速がいくぶん異なるが, その他の部分では径方向の流速分布が一樣であることは化学工学における充てん塔の実験から明らかである⁹⁾。しかも, 管径の断面積に対する比率は管径が大きくなるほど小さくなるので, 充てんの均一性が保持されている場合には大口径カラムのほうがキャリアガスの流速分布は一樣であると考えられる。

しかし, 実際的なガスクロマトグラフ用大口径カラムでは, Huyten⁸⁾が3インチのカラムを用いて実験した結果, カラムの壁の近くの部分が最も流速が大きく, 中心部になるにしたがって流速が小さくなった。このことは, おそらく, Pypker⁹⁾が述べているように, 充てん剤の比較的あらひ粒子が壁の近くの部分につまり, 比較的細かい粒子がカラムの中心部につまるためであろう。そして, このようなつまり方をする原因は次のように考えられる。

すなわち, カラムの口径が大きくなると, 充てん剤を充てんするにあたって充てん剤は逐次山型にたい積し, 比較的あらひ粒子はその山のすそにたまり比較的細かい粒子が山の頂にたまる。したがって, カラムの壁の近くの部分に比較的あらひ粒子が多く分布する結果となる。

以上の考察から大口径カラムを用いる場合には, できるだけ均一な粒度の充てん剤を使用すれば問題がないこととなるが, 実際には全く均一粒度の充てん剤を得ることは困難であるので, 粒度がそれほど均一でない充てん剤を使用しても一樣に充てんできるような大口径カラムを考案するか, または充てん法をくふうしなければならない。

3 装 置

試作した装置の流路図は Fig. 1 のとおりで, カラムから送り出されたガスは, 一部側管に導かれ熱伝導セルに達し, 大部分は主管によって冷却トラップに達し, 熱伝導セルの出力によってクロマトグラムを記録すると同時に, 試料を冷却トラップで捕集しうるようにした。

3-1 試料気化室

試料気化室は Fig. 2 のような構造のものを用いた。試料気化室の温度は温度調節器により常温から 500°C までの任意の温度に保たれる。キャリアガスはプレヒーターで予熱したのち逆流防止流路抵抗をへて気化室に送られる。試料は気化室のセラムキャップを通して注射器で気化室内に注入する。なお, 気化室へのキャリア

Fig. 1 Flow diagram

- ① Carrier gas, nitrogen
- ② Pressure reducing valve
- ③ Pressure control valve
- ④ Flow resistance ⑤ Pre-heater
- ⑥ Evaporating chamber
- ⑦ Heated connection tube ⑧ Columns
- ⑨ Flow resistance ⑩ Main path
- ⑪ Katharometer ⑫ Trap ⑬ Exhaust

Fig. 2 Construction of vapourizer

- ① Carrier gas inlet
- ② Carrier gas outlet
- ③ Evaporating chamber
- ④ Temperature controller sensing element
- ⑤ Back flow resistor
- ⑥ Sample injection hole
- ⑦ Silicone rubber serum cap
- ⑧ Nichrome heating wire
- ⑨ Preheater column
- ⑩ Asbestos tape insulator
- ⑪ Mica insulator

ガスの入口および出口は円すい形とし, 気化室内の気体が一様に置換されるようにした。

3-2 カラム

予備的考察の結果, 分取用ガスクロマトグラフにおいて大口径カラムを用いるとき, カラム断面積に比べてカラムの有効径を小さくすれば, 充てん剤を一樣に充てんすることができカラムの性能をよくすることができると考えられた。著者らはこの考察にもとづいて Fig. 3 の

ような軸入りのカラムを設計した。

このカラムの1本の長さは50cmで、実際の使用にあたっては内径2mmの連結管で数本連結して用いた。カラムは内径35mmのステンレス管で、その中心に6mm径のステンレス棒を保持させた。なお、カラムの両端の内壁は円すい状とし、充てんにあたってはこの部分にグラスウールをつめた。

Fig. 3 Heart-rod column

- ① Heart-rod
- ② Packed material
- ③ Glass wool
- ④ Cap
- ⑤ Carrier gas path
- ⑥ Support

4 充てん剤および充てん法

担体はC-22断熱レンガを粉碎したものを用い、固定相液体としてはシリコンオイルDC 703を用いた。固定相液体は担体に対し28wt%を、常法により担体に付着させた。担体の粒度は(1)30~40メッシュのものと、(2)20~30メッシュ、30~40メッシュおよび40~60メッシュのものを等量ずつ混合したもの(20~60メッシュ充てん剤と呼ぶ)とを準備した。

充てん剤はFig. 3のキャップ4をはずし、ロートを用いて充てんした。バイブレーターは約30秒間使用し充てん度を密にした。長時間バイブレーターを使用するとあらひ粒子と細かい粒子がそれぞれ集合するので、バイブレーターを過度に使用することはさげなければならない。

5 実験

5-1 試料導入速度の検討

気化室とカラムとの連結部に側管を設け気化室から出てきたガスの一部を熱伝導セルに導き、気化室への試料注入による熱伝導セルの出力の変化が99%復元するまでの時間を測定した。

n-ヘキサン5mlを、140°Cまたは80°Cの気化室に注入した場合について、キャリアガスの流速を種々に選んで測定した結果はFig. 4のとおりであった。

Fig. 4 Relation between the duration of sample introduction to the column at the temperature of 80°C and 140°C of the evaporating chamber

—●— Temp. 140°C —×— Temp. 80°C
Sample: 5ml Hexane

5-2 カラムの口径と充てん剤の粒度分布との関係の検討

35mm径のカラムまたは14mm径のカラムを用い、それぞれ種々の量のトルエンを気化室に注入し、ガスクロマトグラムをとってカラム1mあたりの理論段数を計算した。カラム充てん剤は30~40メッシュ充てん剤または20~60メッシュ充てん剤を用い、カラムの長さはいずれも2mになるよう連結管で連結した。

カラムの温度はいずれの場合も96°Cとし、キャリアガスの流速は14mm径カラムでは700ml/min、35mm径カラムでは2800ml/minとした。このようにして求めた理論段数とカラム単位断面積あたりの試料量(カラム負荷)との関係はFig. 5のとおりであった。なお、この実験に用いたカラムは3-2で述べたものではなく、ステンレス棒を入れていない通常のカラムであった。

5-3 大口径カラムにおける軸しんの効果の検討

3-2で述べたカラムまたは5-2で用いた35mm径カラムを用い、5-2と同様の実験を行ない、得られたクロマトグラムからそれぞれカラム1mあたりの理論段数を計算した。その結果、得られた理論段数とカラム負荷との関係はFig. 6のとおりであった。

Fig. 5 Relation between the number of theoretical plates and column load with the columns of 14 mm and 35 mm diameters, which are packed with materials of 30~40 and 20~60 mesh, respectively

—•— 35mm ϕ 30~40 mesh
 —×— 35mm ϕ 20~60 mesh
 --△-- 14mm ϕ 30~40 mesh
 --○-- 14mm ϕ 20~60 mesh
 Sample: Toluene Temp: 96°C
 Packing material: Silicone oil DC 703, 28%, C-22
 Carrier gas flow rate: Optimum rate for each column

Fig. 6 Relation between the number of theoretical plates and the sample volume introduced into the normal type columns and the heart-rod columns of 35mm diameters, which are packed with 30~40 and 20~60 mesh materials respectively

—•— Heart-rod column, 30~40 mesh
 —○— Normal type column, 30~40 mesh
 --×-- Heart-rod column, 20~60 mesh
 --△-- Normal type column, 20~60 mesh
 Sample: Toluene Temp: 96°C
 Packing material: Silicone oil DC 703, 28%, C-22
 Flow rate: 2.8l/min N₂

6 実験結果の考察

6.1 試料導入速度

Fig. 4 の結果から試料がカラムへ導入される速さはキャリアガスの流速に関係することがわかる。用いた気化室の容積は約 200 ml であるから、気化室温度が 140°C の場合 (試料の沸点よりもかなり高い場合) はキャリアガスの流速が 1000 ml/min 以下では、試料のカラムへの導入時間は気化室内の蒸気が全部置換されるのに要する時間によってほとんど決定される。キャリアガスの流速が 1000 ml/min 以上では導入時間はほとんど一定である。この場合の導入時間は、おそらく、試料の気化時間で決定されるのであろう。

気化室温度が 80°C の場合 (試料の沸点付近の場合) は試料の気化は徐々に進み、キャリアガスの流速が小さい場合は試料導入時間が非常に長くなる。

6.2 理論段数に対するカラムの口径の影響

Fig. 5 の結果から、20~60メッシュ充てん剤を用いた場合には、35mm 径カラムの理論段数は 14mm 径カラムの理論段数よりも低下する。ただし、カラム負荷が大きくなるといずれの場合の理論段数もあり異ならないのは、充てん剤に試料が飽和するためであろうと考えられる。

30~40メッシュ充てん剤を用いた場合は、35mm 径カラムの理論段数も 14mm 径カラムの理論段数もほとんど異ならない。このことは上述の 35mm 径カラムにおける理論段数の低下は、カラム内の充てん剤の粒度分布が一樣でないことに原因することを立証するものである。

6.3 大口径カラムにおける軸しんの効果

Fig. 6 の結果から、35mm 径カラムに軸しんを設けることによって、カラムの理論段数が著しく高くなることが明らかになった。ことに粒度分布の広い 20~60メッシュ充てん剤を用いた場合、軸しんを設けないカラムでは理論段数が相当低下するが、軸しんを設けたカラムでは 30~40メッシュの充てん剤を用いた場合に比べてあまり理論段数が低下しない。しかもこれは理論段数上での比較であり、試料を分取するときはクロマトグラムのピークのすその切れが重要である。これは理論段数では表わすことができない。軸しんを設けたカラムでも試料量の大きい場合はカラムの過負荷によってピークが広がるが、この場合にはテーリング、またはリーディングは生じない。しかし軸しんを設けないカラムでは口径方向

の流速が一部分不均一となりテーリング，またはリーディングがおりやすくなって，理論段数には影響しない場合でも，ピークのすその切れが悪くなる．Fig. 7 に軸しんを設けたカラムと設けないカラムによるクロマトグラムの比較を示す．これより軸しんを設けたカラムと設けないカラムを用いた場合のクロマトグラムにおいて，ピークの半値幅はあまり変わらない場合でも，軸しんを設けたカラムを用いることによってテーリングは減少し，ピークのすその切れがよくなる．それゆえ試料量の大きい場合でも軸しんを設けたカラムは設けないカラムに比して，分取ガスクロマトグラフ用カラムとしてより適することがわかる．

Fig. 7 Comparison of chromatograms of a benzene-toluene mixture with heart-rod column and normal type column

Sample volume: 10ml

Packing materials: Silicone oil DC 703, 28%, C-22, 30~40 mesh

Temp.: 96°C Flow rate: 2.8 l/min N₂

----- Heart-rod column

—— Normal type column

(昭和35年11月6日，本会第9年会にて一部講演)

文 献

- 1) B. T. Whithan: "Vapour Phase Chromatography", ed. by D. H. Desty, p. 194 (1957), (Butterworths, London).
- 2) J. J. Kirkland: "Gas Chromatography", ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson, p. 203 (1958), (Academic Press, New York).
- 3) W. J. de Wet, V. Pretorins: *Anal. Chem.*, **32**, 169 (1960).
- 4) G. J. Frisone: *J. Chromatog.*, **6**, 97 (1961).
- 5) M. Dimbat, P. E. Porter, F. H. Stross: *Anal. Chem.*, **28**, 290 (1956).
- 6) E. Bayer, G. Wahl, H. G. Witsch: *Z. anal. Chim.*, **181**, 384 (1961).
- 7) T. Johns, M. R. Bunell, D. W. Carle: "Gas Chromatography", ed. by H. J. Noebels, R. F. Wall, N. Brenner, p. 207 (1961).
- 8) F. H. Huyten, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders: "Gas Chromatography 1960", ed. by R. P. W. Scott, p. 224 (1960), (Butterworths, London).
- 9) 明島高司，佐藤一雄：化学工学，**22**，431 (1958).

☆

A preparative gas chromatograph. Ken KISHIMOTO and Yoshikazu YASUMORI (Yanagimoto Mfg. Co., Ltd. Higashiyama-ku, Kyoto)

It was ascertained by the derivation from the equation of theoretical plate that when a larger amount of substance is treated with the preparative gas chromatograph, not only a column with large area must be used but also the sample should be evaporated as soon as it is introduced into the path of carrier gas. And an evaporating chamber of large volume (ca. 200ml) was constructed. The results of extensive experiments on this apparatus showed that a large amount of sample (ca. 5ml) could be introduced with no trouble, provided that the temperature of evaporating chamber was quite high and the flow rate of carrier gas was large enough.

Also it was noted experimentally that when a column of large diameter (ca. 35 mm) was used the separating power of the column is lowered on account of heterogeneous distribution of packed particles of various sizes. For an improvement of this a new heart-rod column of large diameter was designed, whereby the separating power was kept as large as that in a column of small diameter even when the packed particles were of various sizes.

(Received July 2, 1962)