

薄層クロマトグラフにおけるスポット 面積と重量の関係 (続報)

新井 義夫
見陣 章彦

(昭和42年10月31日受理)

The Weight-Area Relationship in Thin Layer Chromatography. Part II.

by Yoshio ARAI and Akihiko MIJIN

In the previous paper, it was shown that the relationship between the weight of spotting material and the spot area in thin layer chromatography of Nitrobenzen and Aniline is given by

$$\log W = n \log A + C$$

where W is the weight of spotting material, A the spot area, n and C a constant respectively.

In the present paper, a similar study is carried out with several compounds of the same series in addition to the previous samples to identify the equation. The equation is derived theoretically from a few assumptions.

1. 緒 言

薄層クロマトグラフにおいて、スポットした試料の重量と展開によりあらわれたスポット面積の間の関係式として、Purdy, Truter¹⁾がつぎの(1)式を見出している。しかし、芳香族含窒素化合物を試料とした著者らの実験では、むしろペーパークロマトグラフ²⁾で成り立つ関係式(2)が適応できることを見出したことは、既報³⁾のとおりである。

$$\log W = m\sqrt{A} + a \quad (1)$$

$$\log W = n \log A + b \quad (2)$$

ここで、 W は重量、 A はスポット面積、 m, n, a, b はいずれも定数である。本報においては、同系ではあるがさらに試料数をふやして実験を行ない、前報の結論の再確認を行なうとともに、さらに $\log W$ と $\log A$ が比例することについて考察を試みた結果について報告する。

2. 実験方法

試料として、ニトロベンゼン、アニリン、アズベンゼン、アズキシベンゼンのクロマト純品を使用した。これらの溶媒にはエチルアルコールを用いた。展開液は、石油エーテル：ベン

ゼン=4:1, または, 石油エーテル:ベンゼン:酢酸エチル=50:12.5:1 のものを使用した。これらの試薬はいずれも市販特級品を用いた。

シリカゲル G (メルク社製) に 2 倍量の蒸留水を加えて練り, アプリケーター (ヤマト科学器械製, 層の厚さ 0.25 mm) を用いてガラス板 (20×20 cm) に塗布し, 105°C で 1 時間乾燥後デシケーターに保存して使用した。プレートの下端から 15 mm のところに仁丹テルモ社製マ

Table 1. Variation of spot area (Influence of concentration)

Component	Spotting weight (mg)	Concentration of spotting solution (wt. %)	Variation coefficient of spot area (%)
Nitrobenzene	0.600	100, 60, 20, 10	1.80~4.13
Aniline	0.322	100, 60, 10	0.52~4.03
Azobenzene	0.322	4, 3, 2	1.99~4.53
Azoxybenzene	0.322	8, 6, 2	1.59~3.93
			Average: 3.00

Table 2. Variation of spot area (Influence of other components in a spotting solution)

(1) One-component system

Component	Concentration of spotting solution (wt. %)	Variation coefficient of spot area (%)
Nitrobenzene	100, 60, 20, 10	0.99~4.56
Aniline	100, 60, 10	0.92~3.60
Azobenzene	4, 2	1.83~3.83
Azoxybenzene	10, 4	2.29~4.69
		Average: 2.91

(2) Two-component system (Aniline, Azobenzene)

Component	Variation coefficient of spot area (%)
Aniline	1.97~4.76
Azobenzene	2.19~4.08
Average: 3.28	

(3) Three-component system (Aniline, Azobenzene, Azoxybenzene)

Component	Variation coefficient of spot area (%)
Aniline	4.42~7.36
Azobenzene	5.02~6.37
Azoxybenzene	5.51~6.97
Average: 6.06	

イクロシリンジを用いて試料をスポットした。層開液の深さは最初 7 mm とし、室温で上昇法により 10 cm 層開した。検出はヨウ素蒸気法によった。面積測定は、複写印画紙に焼付けたスポット部分を切り抜いて秤量し、その重量で面積をあらわすことにした。

2-2 スポット面積のばらつき

いかなる濃度においても、スポット滴中に含まれる成分重量に比例するスポット面積があらわれることを確認するために、濃度の異なる試料を数種作り、スポット滴中に含まれる成分の重量が同一になるように同一プレート上にスポットして、あらわれた面積のばらつきを求めた。ばらつきを変動係数であらわした。

この結果を Table 1 に示した。これから、試料濃度が異なる場合でも、スポット滴中に含まれる成分重量が同一ならば、約 3% のばらつきでスポット面積としてあらわれることがわかった。

つぎに、成分数がふえたときのばらつきの変化を求めするために、一成分試料、二成分混合試料および三成分混合試料をそれぞれ同一プレート上に、同一量スポットした結果を Table 2 に示した。成分数がふえるにしたがって、ばらつきが大きくなる傾向を示した。

2-3 定量分析

同一プレート上に、試料を一点、および標準試料の量をちがえて 4 点以上スポットした。標準試料のスポット面積と重量を $\log W - \log A$ または $\log W - \sqrt{A}$ のグラフにとって検量線をつくり、これを用いて試料のスポット面積測定により、スポット中に含まれる成分の重量を求めた。

結果の一例を Table 3 に示した。

Table 3. An example of quantitative analysis

(1) Two-component system (Aniline, Azobenzene)

(a) For Aniline: Weight of spot—0.325 mg

	Calibration curve	
	$\log W - \sqrt{A}$	$\log W - \log A$
Experimental data (mg)	0.300~0.330 Average: 0.3166	0.320~0.340 Average: 0.3266
Coeff. of variation (%)	6.324	3.944

(b) For Azobenzene: Weight of spot—0.325 mg

	Calibration curve	
	$\log W - \sqrt{A}$	$\log W - \log A$
Experimental data (mg)	0.315~0.340 Average: 0.3175	0.325~0.340 Average: 0.3237
Coeff. of variation (%)	4.981	3.169

(2) Three-component system (Aniline, Azobenzene, Azoxybenzene)

(a) For Aniline: Weight of spot—0.329 mg

	Calibration curve	
	$\log W - \sqrt{A}$	$\log W - \log A$
Experimental data (mg)	0.280~0.340 Average: 0.2950	0.295~0.360 Average: 0.3283
Coeff. of variation (%)	12.296	8.076

(b) For Azobenzene: Weight of spot—0.329 mg

	Calibration curve	
	$\log W - \sqrt{A}$	$\log W - \log A$
Experimental data (mg)	0.295~0.300 Average: 0.2966	0.320~0.335 Average: 0.3283
Coeff. of variation (%)	9.854	2.468

二成分混合試料について、検量線を $\log W - \log A$ としたときは約4%のばらつきで定量分析ができた。しかし、 $\log W - \sqrt{A}$ を検量線にとると、前者よりも小さい測定値が得られ、またばらつきが大きくなった。

三成分混合試料についても同じ傾向を示した。しかし、成分数が多くなると測定値のばらつきがさらに大きくなったが、このことは、2-2項の結果から推してもやむを得ないものと思われる。

3. 考 察

本実験値および前報の実験値³⁾を用いて、各成分について(1)式および(2)式の相関係数⁴⁾を求めたところ、いずれの場合も(2)式の方が(1)式よりも1に近い値を示した。さらに、(2)式についての回帰係数⁴⁾すなわち定数 n を求め、これらをまとめて Table 4 に示した。

(2)式の相関係数が(1)式よりも1に近い値を示すことは、 $\log W - \log A$ の方がすぐれた直線性を示すことを表わすものであり、さらに、(1)式の相関係数が(2)式と比べて大差のないこ

Table 4. Summary of correlation and regression coefficient

	Linear regression equation			
	$\log W = a\sqrt{A} + b$		$\log W = n \cdot \log A + C$	
	Correlation coeff.	Regression coeff.	Correlation coeff.	Regression coeff.
Nitrobenzene	0.9501	—	0.9548	1.373
Aniline	0.7671	—	0.8030	1.716
Azobenzene	0.8525	—	0.9100	1.528
Azoxybenzene	0.8623	—	0.9157	1.412

とは、狭い範囲については $\log W - \sqrt{A}$ も直線とみなせるが、広い範囲については曲線となった前報³⁾の結果を裏付けるものと思われる。

この理由としてつぎのように考えられる。

(i) $\log W - \sqrt{A}$ が曲線となる理由

Fig. 1 (A) は対数—対数グラフで、これに回帰係数 n の値を勾配とする直線を描いたものである。つぎに、これらの直線を対数—平方根のグラフにとったものが Fig. 1 (B) である。

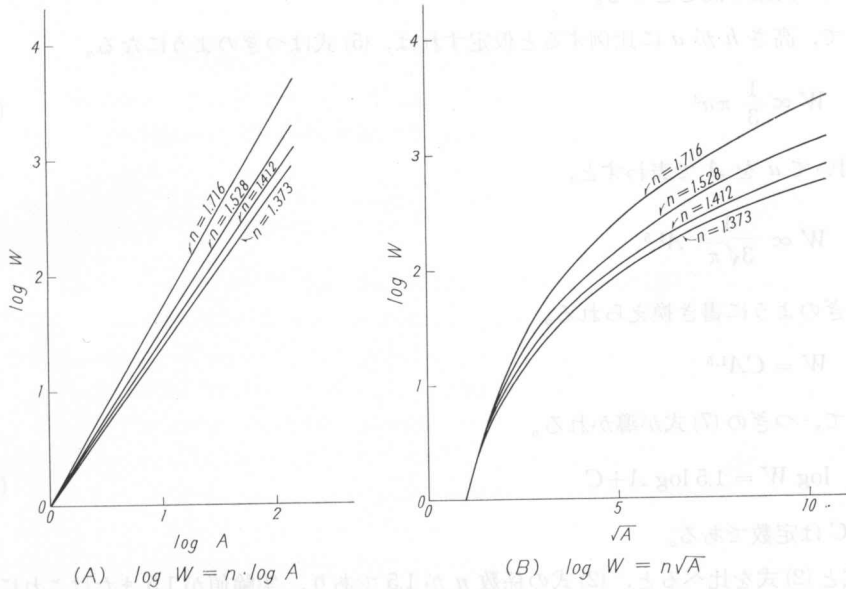


Fig. 1. Comparison of $\log W = n \log A$ with $\log W = n\sqrt{A}$

狭い範囲においては、 $\log - \sqrt{\quad}$ を近似的に直線とみなすことができる。しかし、広い範囲にわたっては曲線となり、さらに勾配すなわち回帰係数 n が小さくなるにしたがって、その曲率半径も小さくなっている。このことから、 $\log W - \sqrt{A}$ が直線とみなしうるのは (2) 式の係数 n が大きく、かつ狭い範囲の場合と考えられる。

(ii) $\log W - \log A$ が直線性を示す理由

いずれのスポットの形も、ほぼ丸味をおびた楕円形をしていることから、あらわれるスポットの形は、同一成分ではすべて相似な楕円であると仮定する。楕円の長軸を a 、短軸を b とすれば、スポット面積 A はつぎのようになる。

$$A = \pi ab \quad (3)$$

さらに、これらの楕円は互いに相似であるとの仮定から、 b は a に比例するので、スポット面積はつぎのように円の面積に比例することになる。

$$A \propto \pi a^2 \quad (4)$$

つぎに、スポット部分の成分濃度分布はガウス曲線⁵⁾をとるといわれている。これを近似的に三角形と仮定すれば、スポット部分においては成分の濃度分布を近似的に円錐とみなすことができる。したがって、重量 W はこの円錐の体積 V で表わすことができるから、つぎの関係が成り立つ。

$$W \propto V \propto \frac{1}{2} \pi a^2 h \quad (5)$$

ここに、 h は円錐の高さとする。

ここで、高さ h が a に比例すると仮定すれば、(5) 式はつぎのようになる。

$$W \propto \frac{1}{3} \pi a^3 \quad (6)$$

(4) 式を用いて a を A で表わすと、

$$W \propto \frac{1}{3\sqrt{\pi}} A^{1.5}$$

これはつぎのように書き換えられる。

$$W = CA^{1.5}$$

したがって、つぎの(7)式が導かれる。

$$\log W = 1.5 \log A + C \quad (7)$$

ここで、 C は定数である。

(7) 式と(2)式を比べると、(2)式の係数 n が 1.5 であり、実験値が 1.5 またはこれに近い数値を示せば、上記の仮定が成り立っていると考えてよい。

n の値、すなわち回帰係数は Table 4 に示したとおり、実験結果から 1.5 に近い値が得られているので、重量が円錐の体積で近似的に表わしうるといふ仮定は認められるものと思われる。

しかし実際には、この円錐が厳密に成り立つ場合はまれであると考えられるので、 n が 1.5 になるとは限らない。したがって、試料の性質、吸着剤、展開液等により特定の値を示すものと思われる。

このために、試料の重量はスポット面積の指数関係で表わされ、重量の対数とスポット面積の対数の間には直線関係が成り立つものと考えられる。

以上の実験および考察から、芳香族含窒素化合物の薄層クロマトグラフにおけるスポット重量とスポット面積間の関係は、薄層クロマトグラフについての Purdy, Truter の関係式よりもペーパークロマトグラフについて提出されている関係式にしたがうという既報の所論を再確認することができた。

文 献

- 1) S. J. Purdy and E. V. Truter: *Analyst* **87**, 802 (1962).
- 2) H. D. Fowler: *Nature*, **168**, 1123 (1951).
- 3) 新井義夫・見陣章彦: 北見工大研報, **2** (1), 67 (1967).
- 4) 例えば, 物理実験学, **1**, 270 (昭和16), 河出書房.
- 5) 例えば, 津田恭介編, 有機分析, 85 (昭和40), 文弘社.

Analysis of the Shear-Plane-Framed Structure (Kruszewski)
Considering Torsional Rigidity of its Main Beams and
Calculation of Bending Moments by a Digital Computer

by HENRY KRUSZEWSKI

the structure of bridges in shear, there is more tendency to use the shear-plane-framed structure considering the torsional rigidity of the main beams with thin-walled cross-section. However, there arise some cases of designing a shear-plane-framed structure to be suitable for the construction of the concrete one.

Recently H. Handberg changed ingeniously the solutions of the plane-framed structure using the group-load decomposition method. In this study, the group-load method is applied to the analysis of a shear-plane-framed structure considering the torsional rigidity of its main beams, and the influence lines of the bending moments as well as the shear forces are obtained by a digital computer.

The results are as follows:

- 1) The analysis indicates considerably smaller values of the bending moments than those of the torsional rigidity.
- 2) The position of the maximum bending moment is not always at the midspan of main beam, but is affected by the skew angle, the panel length, the spacing of main beams, etc.

1. ま え が き

鋼骨橋を主なる最近の橋梁は、多様性の高きものであり、特に、主桁が薄肉断面の鋼管を用いた場合の剛性を考慮した格子桁の構造とせざるを得ない。また、最近においては、その格子桁を主桁として、設計した格子桁を用いた場合の剛性を考慮する必要がある。

主桁におけると同じく格子桁もまた、格子桁を主桁として設計した格子桁を用いた場合の剛性を考慮する必要がある。格子桁の設計は、格子桁の剛性を考慮して設計する必要がある。

最近、Handberg氏は、組立構造力学により、格子桁の格子桁を主桁として設計した格子桁を用いた場合の剛性を考慮した格子桁の設計方法を提案した。この論文は、この格子桁を用いた場合の剛性を考慮した格子桁の設計方法を提案した。