

氏 名	三 戸 岡 憑 之 み と おか みつ ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 608 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ガスクロマトグラフィーに関する若干の研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 舟 阪 渡 教 授 小 島 次 雄 教 授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は「ガスクロマトグラフィーに関する若干の研究」と題して序論、4編の論文および結論より成っており、充てん剤混合法による混合固定相によるガスクロマトグラフィーに関する研究、石油ナフサ留分飽和炭化水素のガスクロマトグラフ分析法の研究、ガスクロマトグラフ担体に関する研究および小型電子計算機によるガスクロマトグラフィーのオンラインデータ処理に関する研究をおもな内容としている。

序論では、ガスクロマトグラフィーの概要とその発達の経過をまとめ、この研究の概要を述べている。

第1編は、混合固定相によるガスクロマトグラフィーに関する研究であるが、主として極性の異なった固定相の充てん剤2種類を種々の割合で混合させた充てん剤混合法ガスクロマトグラフィーについて述べている。

第1章では、極性を異にする種々の代表的な液相の混合系カラム（たとえば DBM/ODPM および PEG 20 M/ODPM など）における脂肪族および芳香族の酸素化合物、その他の保持挙動を調べ、各溶質成分の保持指標と固定相混合組成（液相の重量分率）との間に近似的に直接関係が成り立つことを見いだした。そしてこの関係が成立する条件を明らかにし、また混合系における溶質保持に関して熱力学的に考察を加えている。

第2章では、この充てん剤混合法を分離分析に適用するに際して遭遇するいくつかの問題点を摘出し、これらについて詳しく調べている。すなわち、二つの液相の含浸率や担体の種類または粒度の違いが、第1章で見いだした直線関係に及ぼす影響、充てん剤混合法におけるカラム効率やテーリング防止効果、2種類の液相を均一に混合したのち担体に含浸させる固定相液混合法との比較、そして充てん剤混合法における分離に最適の混合組成の探索法などについて調べ、考察を加えている。

第3章では、第1章で見いだした直線関係から、溶質成分の定性分析が可能なことが示唆されたので、これについて検討した。その結果、直線のこう配を用いて置換基の保持指標に及ぼす効果を定量的に取り扱うことができ、多置換体の保持指標近似値の推定が可能なことを見いだした。またこの直線のこう配と

切片の積が化合物のタイプによってほぼ一定値をとるという事実から、不明ピークの定性確認の可能なことが明らかにされた。そしてこの定性確認に便利な、一成分の溶質保持に関して複数個の情報が同時に得られる多流路カラムを開発した。

第2編では、石油ナフサ留分の主体をなす飽和炭化水素のガスクロマトグラフ分析法について研究したところを述べている。すなわち、パラフィン類とナフテン類（シクロパラフィン類）は、物理的性質がかなり似ているため、通常の方法では両者を分離定量することは比較的困難とされていたが、ナフテン類が極性の大きい固定相で比較的分離されやすいことから、第1編で述べた分離効率のよい充てん剤混合固定相を見いだす方法を利用して、これらを分離分析する方法を開発した。

第1章では、極性の異なる2組のカラムを用いたパラフィン類とナフテン類のタイプ分析法を検討し、従来よく用いられている屈折率検片法に比して、正確さのよいタイプ分析法を見いだすことができた。

さらに第2章では、混合固定相法毛管ガスクロマトグラフィーによる $C_5 \sim C_8$ 飽和炭化水素68成分の分離について調べ、第1編で見いだした直線関係を分離の予測に利用することによって53成分を分離し得る方法を得た。

第3編では、ガスクロマトグラフの担体に関する研究について、担体の特性と溶質の吸着性との関係を明らかにする目的でおこなった若干の研究について述べている。

第1章では、気液クロマトグラフィーにおける溶質の保持容量に及ぼす担体の影響について調べ、炭化水素に対して液体表面吸着効率の小さいスクアランを固定相液に選び、表面積の小さな固体としてクロモソープPを、またこれの大きな固体としてアルミナを選び、液体の含浸率による保持容量の変化を、固体の細孔分布から求めた固体表面上の液体の分布状態に関連づけて議論している。

第2章では、テレフタル酸がガスクロマトグラフ用担体としてすぐれた性能を有することを明らかにした。すなわち、まずテレフタル酸を担体としたときの吸着性について調べ、またテレフタル酸担体の一般実用性を明らかにする目的で、芳香族炭化水素を溶質に用いて理論段相当高さを測定し、カラム効果について考察した。なおこれは水素結合性の大きい成分の分離に適していることを見いだし、テレフタル酸担体の分析への応用の一例として、水素中の微量の二酸化いおうおよび硫化水素の分析について検討し、好結果を収めた。

第4編は、小型電子計算機によるガスクロマトグラフィーのオンラインデータ処理に関する研究について述べている。この問題は、今日でこそ珍しいものではないが、この研究は当時わが国としては最初におこなわれたものである。この研究は、複数台のガスクロマトグラフを小型電子計算機に直結して同時に処理させるオンラインマルチチャンネル処理システムに関するものであり、この場合、特に微小ピークの検出限界とブロードピークの判定性能が良好であって、すこしの設定条件の変更であらゆる試料の分析ができる取り扱いの容易なかつ経済的にもじゅうぶんにメリットを見いだし得るシステムの開発を目的とし、DEC社の小型電子計算機PDP8/Iを用いたシステムについて検討した。なおこの場合、このシステムの設計にあたっては、データ処理が常例分析的なものにとどまらず、高精度、高感度といった非常に特殊な分析データの処理をも満足させるため、ハードウェアならびにソフトウェアの両面にわたって諸条件をほぼ満足するシステムを確立することに努力した。かくして10台のガスクロマトグラフを並列運転しながら、

各装置についてデータ処理ができるようになり、鋭いピークの面積測定精度もきわめて高く、より正確なデータがきわめて短時間のうちに得られ、事実、従来40分を要していた分析をわずか5分以内に完了する迅速分析法も確立され、分析精度も向上することが認められた。

結論は、以上の研究結果を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は、ガスクロマトグラフィーに関して主として充てん剤混合法による混合固定相の挙動、石油ナフサ留分飽和炭化水素の分析、テレフタル酸担体、ならびに小型電子計算機によるオンラインデータ処理などについて研究したところを述べたものであって、おもにつぎのような成果を挙げている。

1) 極性の異なった固定相液の充てん剤2種類を種々の割合で混合させた充てん剤混合ガスクロマトグラフィーにおいて脂肪族および芳香族の酸素化合物などの保持挙動を調べ、各溶質成分の保持指標と固定相混合組成（液相の重量分率）の間に近似的に直線関係の成り立つことを見だし、これについて理論的考察を加えている。

2) この充てん剤混合法を分離分析に適用するに際して問題となる点、すなわち、液相の含浸率、担体の種類などの違いが上述の直線関係に及ぼす影響、さらにカラム効率やテーリング防止効果などについて調べ、問題となる成分を分離するのに最適の混合組成を容易に探索し得ることに成功している。

3) 上述の直線関係において直線のこう配と切片の積が化合物のタイプによってほぼ一定値をとる事実を見だし、不明ピークの定性確認が可能なことを明らかにし、これに便利な多流路カラムを開発した。

4) ナフテン類がパラフィン類よりも比較的極性の大きい固定相で分離されやすいことを見だし、極性の異なる2種のカラムを用いたパラフィン類とナフテン類の正確さのよいタイプ分析法を考案した。

5) また混合固定相法ガスクロマトグラフィーによって $C_6 \sim C_8$ の飽和炭化水素の多数の成分の分離について調べ、適当な混合固定相を見だしてその大部分の成分を分離することに成功した。

6) 担体に関する研究においては、特にテレフタル酸がガスクロマトグラフ用担体としてすぐれた性能を有することを見だし、これが水素結合性の大きい成分の分離に適していることから、水素中の微量の二酸化いおうおよび硫化水素の分離定量に応用して好結果を得ている。

7) 複数台のガスクロマトグラフを小型電子計算機に直結して同時に処理させるオンラインマルチチャンネルシステムにおいて、微小ピークの検出、ブロードピークの判定の良好なこと、種々の試料について高精度かつ迅速に分析し得るシステムの開発に努力し、10台のガスクロマトグラフを同時に処理することができ、ピークの面積測定精度もきわめてよく、また迅速化に成功するなど、大きな成果を得ている。

以上要するに、この論文はガスクロマトグラフィーに関して主として充てん剤混合法による混合固定相、石油ナフサ留分飽和炭化水素の分析、テレフタル酸担体の開発、ならびに小型電子計算機によるオンラインデータ処理などについて研究したところを述べたものであって、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。