薄層クロマトグラフィーの実験と段理論
（補遺）

笹　村　泰　昭*

On the Experiment of Thin Layer Chromatography and the Plate Theory (Supplement)

Yasuaki SASAMURA

要　旨

クロマトグラフィーの段理論式

$$ {}_nT_r=\frac{n!}{r!\,(n-r)!}\cdot p^r\cdot(1-p)^{n-r}\cdot Q $$

を $n=500$ 段まで計算できるように工夫した。

Abstract

A caluculation of the plate theory equation

$$ {}_nT_r=\frac{n!}{r!\,(n-r)!}\cdot p^r\cdot(1-p)^{n-r}\cdot Q $$

was extented until $n=500$.

1．は　じ　め　に

「分配クロマトグラフィー」の段理論では n 段に区切った r 段目の相に存在する成分の量を連続的に(1)式にて表す[1]。

$$ {}_nT_r=\frac{n!}{r!\,(n-r)!}\cdot p^r\cdot(1-p)^{n-r}\cdot Q \qquad \cdots(1) $$

薄層クロマトグラフィーの場合には n 段目まで溶媒が展開した際の r 段目の試料の量と考えるとわかりやすい[2]。p は μ を分配比 (distribution ratio) とし $p=1/(1+\mu)$，Q は試料の全量である。前報[2]では $\mu=2.5$，0.5の場合に $n=50$ までの計算例について示した。本報ではさらに段数 n が大きい場合の計算方法を工夫し，図を実際のクロマトグラムに似せて表してみた。

計算および描図は前報同様全て本校の電算機HITAC-8250と付属のX－Yプロッターを用いた。

* 助教授　工業化学科

2．計算方法と結果

今仮に $\mu=5.0\sim0.2$ である成分を分離することを考える。例えば $\mu=5.0$, 1.0, 0.2である三成分が $Q=0.5$, 2.0, 1.0で存在しているとし，n が何段位になると完全に分離が可能かを(1)式の計算とその結果のグラフ化によって考察する。

それぞれの μ に対して p と $(1-p)$ とは同じ範囲で変り，$p^{50}=0.12\times10^{-38}$，$0.88\times10^{-15}$，$0.11\times10^{-3}$，$p^{100}=0.15\times10^{-77}$，$0.79\times10^{-30}$，$0.12\times10^{-7}$ とかなり小さな値になる。階乗の計算値は $50!=0.30\times10^{65}$，$56!=0.71\times10^{75}$ である。本校の電算機で取り扱うことのできる数値の範囲は $10^{-78}\sim10^{75}$ であることからそのまま(1)式を計算するならば

n＝50段が限界である。

本報では n の延長について弱干の考察を試みた。(1)式を(2)式の様に書き変える。

$${}_nT_r=\frac{n!}{k^n}\cdot\frac{(kp)^r}{r!}\cdot\frac{\{k(1-p)\}^{n-r}}{(n-r)!}\cdot Q\ \cdots(2)$$

kは適当に選ぶことのできる定数である。(2)式を部分的に計算することを想定し表－1，2の結果を得た。表－1は $n!/k^n$ の値の範囲を10のべき乗で，表－2は $(kp)^n/n!$ と $\{k(1-p)\}^n/n!$ の値が 10^{-78} に達する n の値を示している。

表－1 $\frac{n!}{k^n}$

k	min. n		max. n	
1	1	0	55	+
20	27	−7	157	+
50	60	−20	259	+
70	65	−29	320	+
100	96	−42	408	+
150	129	−63	500	47
200	124	#	1	−2

$+>10^{75}$，$\#<10^{-78}$

表－2 $\frac{(kp)^n}{n!}$ or $\frac{\{k(1-p)\}^n}{n!}$

k	分配比 μ 5.0	1.0	0.2
1	40	50	56
20	81	120	148
50	111	180	237
70	128	216	290
100	148	265	366
150	181	342	488
200	211	416	$

$〜n＝500で$10^{-23}$

表－1より k を大きくするに従って n が大きくなるまでの計算が可能で例えば k＝150とすると n＝500段までの階乗の計算ができる。しかし余り大きいと，k＝200の場合には $n!/k^n$ の値は小さくなりすぎ n＝124で 10^{-78} となってしまう。表－2は(2)式の右辺の p を含む二つの項がどの位小さな値になるかを表す。実際のクロマトグラフィーでは試料の量が非常に小さければ全量に対し無視しても良い。すなわち無視できる程度に ${}_nT_r$ が小さな値になるならば計算途中の 10^{-78} にこだわる必要は無い。さらに(2)式を部分的に予備計算した結果の一部を図－1に示した。図は n，μ，k を種々変え横軸にプレート番号 r，縦軸には各項の値を10のべき乗の指数で表わしている。(2)式の ${}_nT_r$ と右辺の3つの項が 10^{-78}〜10^{75} の範囲でどの様に変るかを知ることができる。すなわち n, μ, k を変え計算可能の範囲を探すことができる。

例えば n＝300段で k＝100とすると μ＝5.0の場合，$n!/k^n=10^{14.5}$，$(kp)^r/r!$ は $10^{1.2}$ から大きくなるが次第に小さくなり r＝148で 10^{-78} となる。$\{k(1-p)\}^{n-r}/(n-r)!$ は 10^{-37} から $10^{34.8}$ へと大きくなり r＝200付近から小さくなる。${}_nT_r$ は $10^{-1.2}$〜10^{-60} の範囲であることはひと目で読みとることができる。なお点線は 10^{-38} と 10^{38} を示しNEC-PC-9801Eの計算可能な範囲を示している。

k の値を右上の隅に n の値を右横に記入した。図中の1〜4はそれぞれ1〜$n!/k^n$，2〜$(kp)^n/r!$，3〜$\{k(1-p)\}^{n-r}/(n-r)!$，4〜${}_nT_r$を示す。

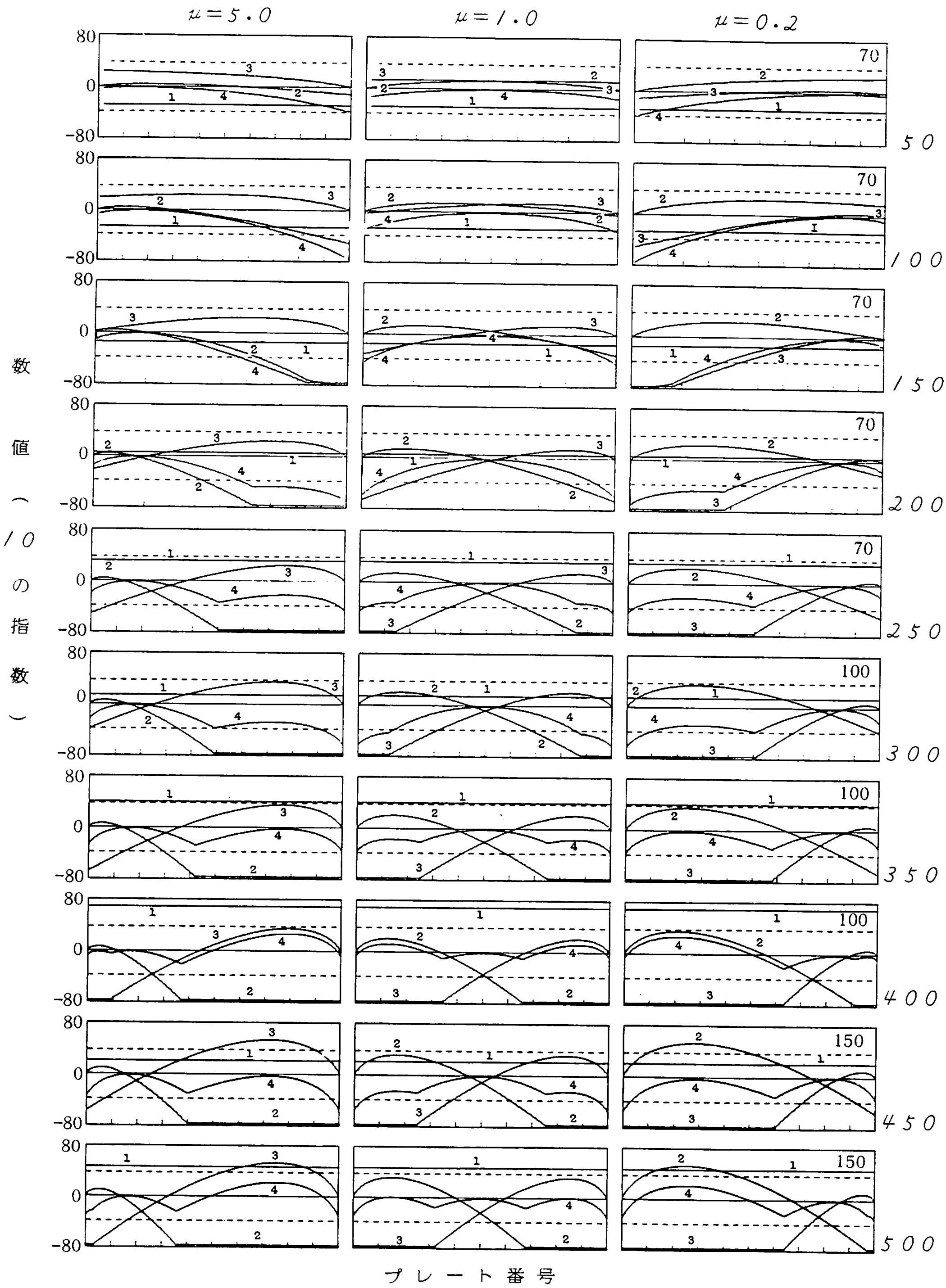
以上の様な計算と描図の結果 μ＝5.0, 1.0, 0.2とした場合に n＝250段までは k＝70，n＝300〜400まで k＝100，450，500段で k＝150という値が適切であることがわかった。三種の分配比の成分試料の全量をそれぞれ Q＝0.5, 2.0, 1.0とし描いた理想クロマトグラムを図－2に示した。
図より n＝50段では分離が不充分であるが100段程度の段数を有すれば分離が充分であることがひと目でわかる。さらに段数が大きくなるとベースラインも安定し，各成分が全然混り合わないで分離検出されることを示している。この様に n の大きい値までの計算を可能にしておくことは試料成分が多い場合，ピークが接近する，分離比の近い成分を取り扱う場合には大変意義がある。

この段理論の計算は「パソコンによる示範教育システム」[3),4)]に最も適切な教材例のひとつである。

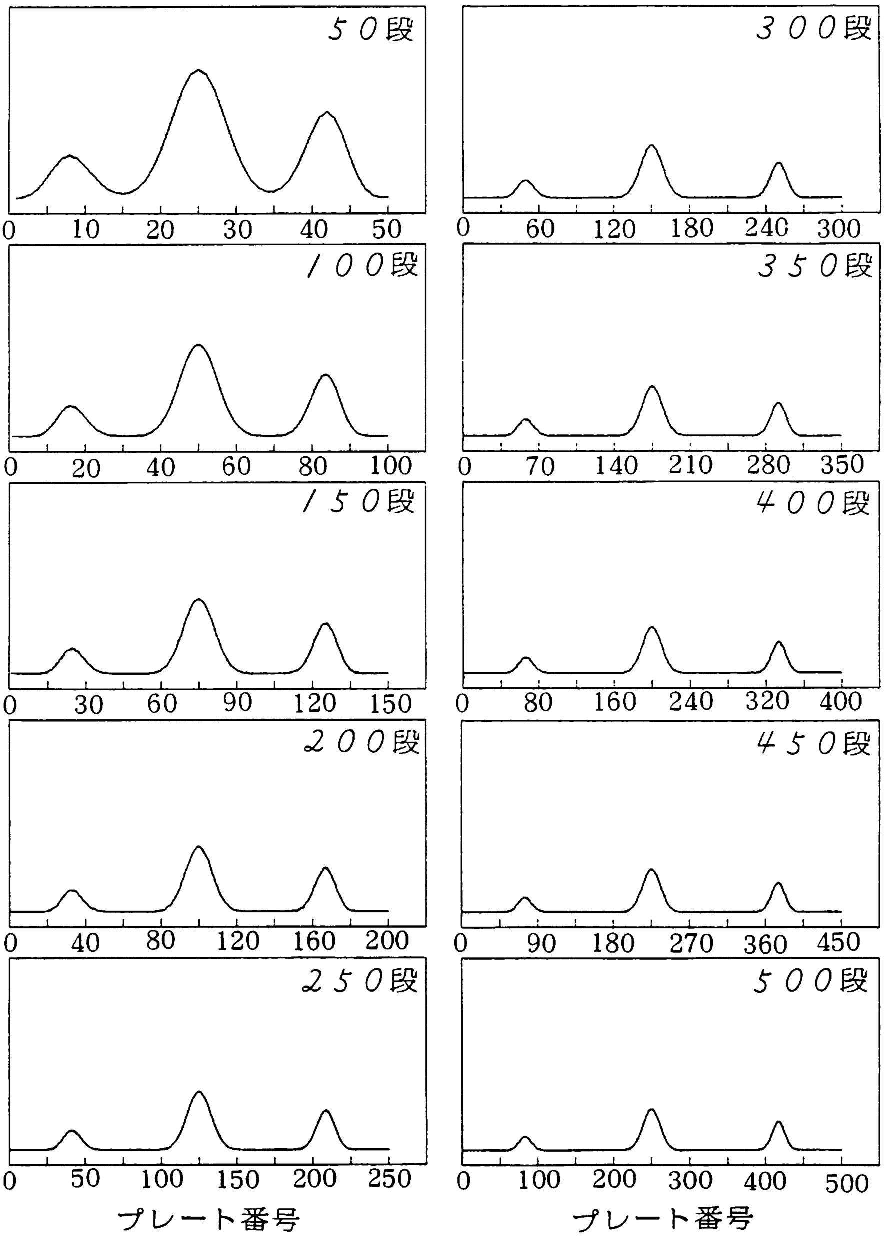
3．まとめ

段理論の計算を段数 n が500段まで延長できるように前報の結果[2)]を補足した。段理論の計算およびその結果の描図，クロマトグラムを描くことは“分配クロマトグラフィー”の概念を理解するための手助けとなる。

計算の工夫を考えるきっかけを与えてくれた本校機械工学科の中津正志助教授，いっしょに計算をし結果についての検討を加えてくれた卒研生の加賀谷重雄君に感謝します。



図－1　$_nT_r$ の理想曲線を描くための予備計算



図－2　$_nT_r$ の理想曲線

文　献　等

1）日本分析化学会近畿支部編「機器分析実験法（下)」p 496（1965）

2）笹村，本校紀要，第19号，p 55（1984）

3）中津他，昭和59年度高専情報処理教育研究協議会，予稿集（第4号）p 7，於仙台電波高専（1984）

4）笹村他，昭和59年度東北地区化学教育研究協議会，要旨集 p 47，於山形大学工学部

（昭和59年11月19日受理）