

0.49 He-H₂ 混合ガスの熱伝導率

吉 本 普

The Thermal Conductivities of He-H₂ Gas Mixtures

Hiroshi YOSHIMOTO

SYNOPSIS

The determination of the thermal conductivities of He-H₂ gas mixtures was carried out by the investigation of the heights of hydrogen peaks in the gas-chromatogram using thermal conductivity cell as the detector and He as the carrier gas.

When the volumes of hydrogen injected into the column were small, small positive peaks were obtained. When the volumes larger, however, the peaks became negative and had positive shoulders on both sides of them.

From these variations of the peak shape the thermal conductivity—composition curve of He-H₂ gas mixtures was obtained. This had a shallow minimum at about 0.055 H₂ mole fraction.

The column used was copper tubing 4.5mm I. D. and 2 m long packed with Molecular sieves 13X. The temperature of the column was 20°C.

The concentrations of H₂ in He-H₂ gas mixtures were determined assuming a linear adsorption isotherm between H₂ and Molecular sieves 13X.

Argon peaks were used for the determination of the thermal conductivity cell constants.

1 緒 言

熱伝導率セルを検出器として用いたガスクロマトグラフで、キャリアーガスに He を使用したとき、そのクロマトグラムにおける H₂ のピークは、He よりも熱伝導率の低い O₂ や N₂ などと同じ方向に現われ、またそのピークの高さは同じ量の O₂ や N₂ のピークの高さに比べて異常に低い。これらのことは例えば図 1 に示すモレキュラシープ 13 X のカラムによつて得られた都市ガスのクロマトグラムに見ることができる。

熱伝導率セルによるクロマトグラムのピークの高さはキャリアーガスの熱伝導率 λ_c とキャリアーガスとそのピークに対応する溶出ガスの混合ガスの熱伝導率 λ との差、 $\Delta\lambda = \lambda_c - \lambda$ 、に比例すること、また H₂ の熱伝導率が He の熱伝導率よりもかなり高いことを考慮すると、これはかなり奇異な現象である。このことはよく知られた事実であるにも拘らず、これを説明する報告は未だ現われていない。

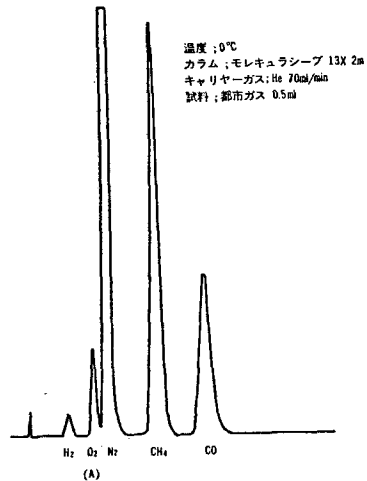


図 1

* 著者はこの現象を解明するため、カラムに注入する H₂ の量 v の増加に対する、ピークの形の変化を調べ

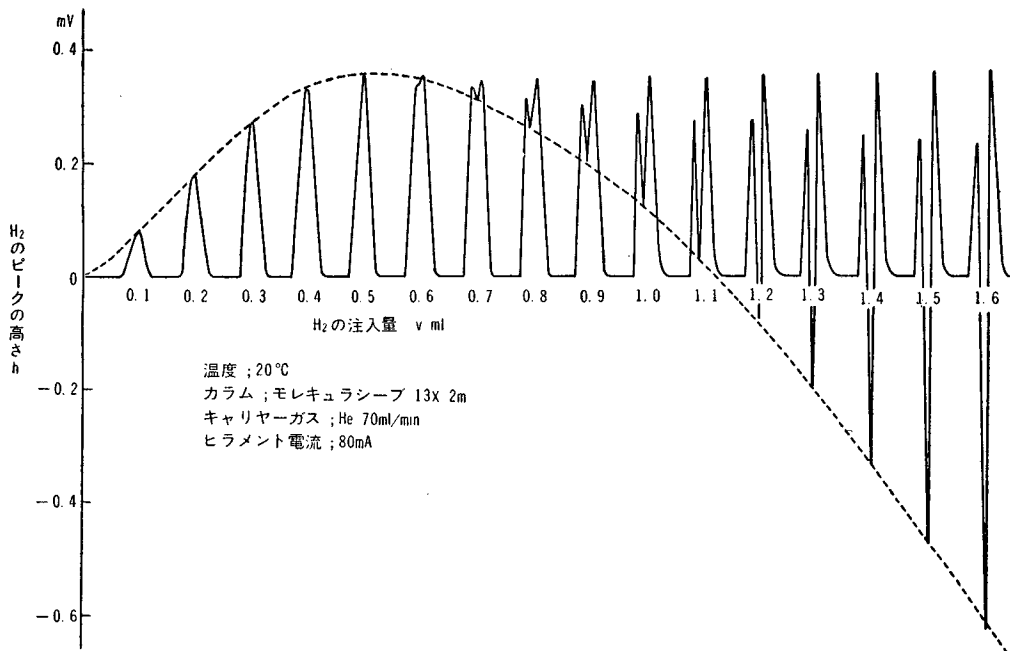


図 2

た。観測されたピークの形を v の増加に対して並べたのが図2である。ピークの頂点の高さ h は、およそ $v=0.5\text{ml}$ まではゆるやかに増してゆくが、 0.5ml 以上になると頂上部に凹みが現れ、 v の増加と共にこの凹みの深さは増大し、ついには前後に正のピークを伴った負の大きなピークと見られる形になる。負のピークの前の正ピークの高さは、 v の増加に対して、ゆるやかに減少するが、後の正ピークの高さは、負のピークの出現する前の単純な形のピークの最高の高を h_{max} (およそ $v=0.5\text{ml}$ に対応している) と同じ高さで、 v が増しても変わらない。

カラムを出て熱伝導率セルに入る H_2 の濃度をあらわすピークの形は、ガウス型分布に近い単純なものでなければならないから、クロマトグラムに現れたこの奇妙なピークの形は、熱伝導率セルによつてつくられたもの、すなわち He-H_2 混合ガスの熱伝導率 λ とその H_2 の濃度 x との間の異常な関係によるものと考えざるを得ない。

混合ガスの熱伝導率—組成曲線は、多くの場合、その純成分の熱伝導率をつなぐ単調な曲線である。しかし、もし図3aのように混合ガスの熱伝導率が組成に対して浅い極小を持つならば、b のようなガウス型

の濃度のピークに対して、熱伝導率セルによつて得られるピークがdのような形となることは容易に説明できる。

この説明によれば、負のピークの前後の二つの正ピークはいつも同じ高さで現れなければならない。その高さは熱伝導率の極小値に対応するものである。ところが観測されたクロマトグラムでは、前のピークの高

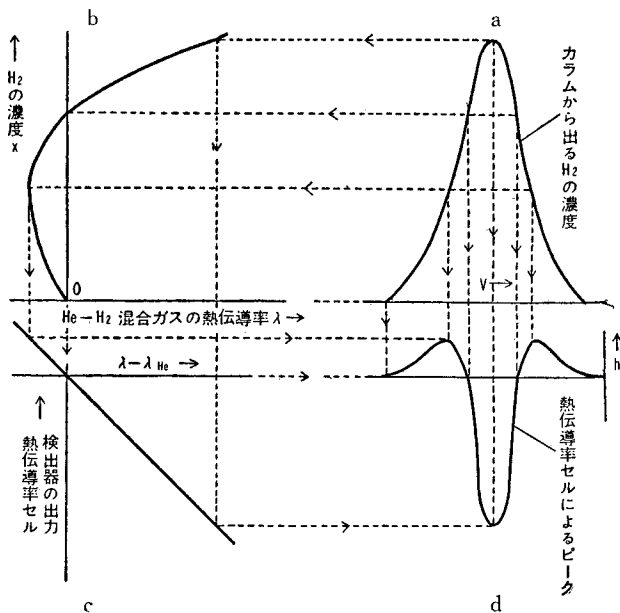


図 3

さは v の増加に対して漸減している。このことは、しかし、次のように解釈される。カラムを出る H₂ の濃度をあらかずピークの形は、 v が増すにつれて、僅かながら形が崩れ、前面がより急峻に、後面がゆるやかになると考えられる。そのときはピークの前面での濃度の変化は急激に起り、熱伝導率の極小の通過が急速に行われ、記録計がこの変化に追従できず、これに対応する前のピークの高さは、濃度の変化がゆるやかで、記録計が充分追従できる後のピークの高さよりも低くなる。濃度ピークの形の崩れ、その前面の急峻さが、 v の増加と共に増すならば、前のピークの高さも、次第に低くなつてゆくであろう。

さて混合ガスの熱伝導率一組成についての測定は多くはなく、ここに問題となる He-H₂ 混合ガスについての報告は見当らない。一方後述するように、普通よく用いられる熱伝導率推算式による計算の結果では、この He-H₂ 混合ガスの熱伝導率一組成曲線はほとんど直線に近く、図2のピークの形を説明し得ない。そこで著者はこれら図2のピークの形と、ガスクロマトグラフィーの理論によつて推算される、これに対応する H₂ の濃度から、図3の考え方に従つて、He-H₂ の熱伝導率一組成曲線を求めてみた。

2 実験

実験に用いたガスクロマトグラフは、コタキ製作所製のコタキスーパーフラクシヨナー GU-21 である。カラムは内径 4.5 mm、長さ 2 m の銅パイプにモレキュラシーブ 13 X を充填したのである。このカラムは約 300°C で 10 時間以上 He を流して脱水、脱ガスを充分行つた。カラム及び熱伝導率セルのブロックの温度は 20°C (室温) である。キャリアーガスはボンベ入りの He (Airco 製, 99.97%) を減圧して流し、その流量はほぼ 70 ml/min で、全部の実験を通じて一定に保つた。この流量はいわゆる石鹼膜流量計によつて測定し、保持容量の計算に用いるときには水蒸気圧の補正を施した。

H₂ は小型のキップの装置によつて発生させ、これを小型注射器にとり、カラムに注入した。注射器はフルスケール 0.25 ml, 0.5 ml, 1 ml, 2 ml のものを、それぞれの注入量に応じて用いた。注入のとき混入した空気の量は、そのクロマトグラムにおける N₂ と O₂ のピークの高さから、別に作ったそれらの検量線 (注入量一ピーク高) によつて求め、これをみかけの注入量から差引いて、H₂ の真の注入量 v を決定した。したがつてこの v ml は実験時における大気圧の下における容積である。実験中の気圧の変動は v の測定誤差

($\approx 1/100$) よりも小さく、それを考慮する必要を認めなかつた。

熱伝導率セルはおよそ 7 cm 立方のステンレス鋼製のブロックにつくられ、そのセルは内径およそ 5 mm、長さ 30 mm の円筒形である。この中心軸に沿つて直径 0.02 mm のタングステン線ヒラメントが、およそ 0.5 mm 径のコイルに巻かれて張られている。このヒラメントは他の固定抵抗と共にホイートストン電橋の一辺を作り、蓄電池から直流 80 mA が流される。このヒラメントの抵抗は、動作状態 (80 mA 通電, He 70 ml/min 通過) で 38.0 Ω であつた。ヒラメントに電流を通じないときの抗抵が、20°C で 34.8 Ω であつたから、タングステンの電気抗抵の温度係数を $4.4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ として計算すると、動作状態におけるヒラメントの温度は 46°C と推定される。そこでこの熱伝導率セルにおいて測定されるガスの熱伝導率の測定温度は、ヒラメントの温度 (46°C) とセル内壁の温度 (セルブロックの温度, 20°C) の平均 33°C である。

3 H₂ の濃度

図2の H₂ のピークを見ると、 $v=0.5 \text{ ml}$ までは、ピークはほとんど対称形であり、頂上部に負のピークが現れはじめて、対称形から少し崩れる。前述したように、記録計の追従が不完全となるため、前のピークの高さが後のピークと異なり、形の崩れを大きくさせているが、負ピークの先端はピーク全体の中心から極めて僅か前方にずれるに過ぎない。このことから、カラムのモレキュラシーブ 13 X に対する H₂ の吸着等温線は、この実験の範囲内で、ほとんど直線であり、 v の大きなところでは僅か直線からはずれるが、そのはずれは大きくなく、一応直線と見なすことができると仮定する。

さて吸着等温線が直線で、カラムが一様であれば、いわゆる線型クロマトグラフィーの式を用いて、ピークの濃度を求めることができる。カラムの理論段数を n とすれば、カラムの最終段における、したがつてカラムの出口における、溶質ガスの濃度 X (単位体積中の質量) は、

$$X = \frac{q}{V_R} \sqrt{\frac{n}{2\pi}} e^{-\frac{n}{2} \left(\frac{V-V_R}{V_R} \right)^2} \dots (1)$$

で与えられる²⁾。ここで q はカラムの初段に注入された溶質の質量、 V_R はその溶質に対するカラムの保持容量、 V は、溶質をカラムに注入した瞬間から測つた、キャリアーガスの流出量である。

q をモル数であらわせば、圧力 P (大気圧) において、温度 T (°K) での注入容積 v との間に、

$$q = \frac{P}{RT}v \dots\dots\dots(2)$$

が成立つ。 R は普遍気体定数である。またモル濃度 X に対する分圧 p は、そこでの温度を T' ($^{\circ}K$) とすると、

$$p = XRT' \dots\dots\dots(3)$$

である。これに対するモル分率 x は、

$$x = \frac{p}{P'} = \frac{XRT'}{P'} \dots\dots\dots(4)$$

となる。ここ考える全圧 P' は、カラム出口の圧力であつて、大気圧であるから、 $P' = P$ である。またこの実験においては、カラムの温度 T' は室温、すなわち注入のときの温度 T に等しい。これらを考慮し、(4) に (1)、(2) を代入し、さらに $V = V_R$ 、すなわちピークの頂点に対応する溶質のモル分率を考えれば、

$$x = \frac{v}{V_R} \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \dots\dots\dots(5)$$

となる。この式によつて H_2 のピークの頂点 (負のピークの頂点) に対応する $He-H_2$ 混合ガスの H_2 のモル分率が求められる。

H_2 に対するカラムの理論段数 n を次節に述べるような方法によつて求め、また保持容量 V_R (ml) を、注入からピークの頂点の出現までの時間とその間のキャリアーガスの流量の積から求めて、(5) を用いて決定した、 H_2 の注入量 v とこれに対するピークの頂点の対応する H_2 のモル分率 x との関係を図 4 に示す。

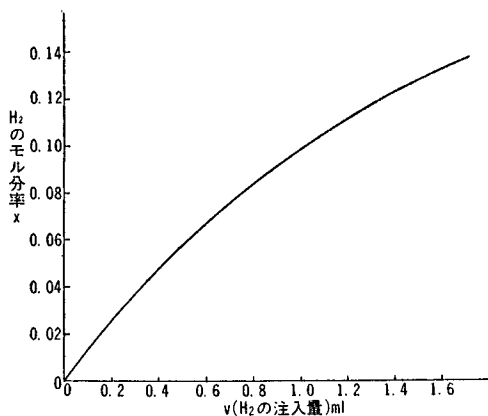


図 4

4 カラムの理論段数

ある溶質に対するカラムの理論段数は、クロマトグラムのピークがその溶質の濃度に比例した形で得られているならば、そのピークの位置と形から、容易に求めることができる。記録紙上の注入の瞬間に対応する点 I から、ピークの頂点に判応する点 p までの、ベ-

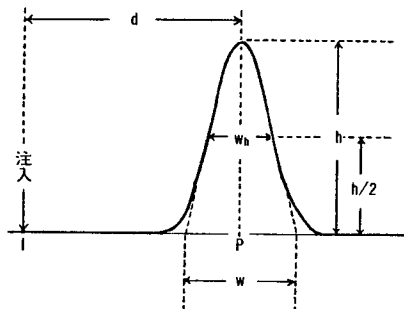


図 5

スラインに沿つた長さを d 、ピークの両側の変曲点での接線がベースラインを切り取る長さを w 、ピークの高さ h の $1/2$ の高さにおけるピーク巾を w_h とすると (図 5)、 n は

$$n = \left(\frac{4d}{w} \right)^2 \dots\dots\dots(6)$$

又は

$$n = 5.55 \left(\frac{d}{w_h} \right)^2 \dots\dots\dots(7)$$

で求められる³⁾。(7) は特に巾の狭いピークに対しての計算に便利な式である。

H_2 のピークに対して、これらの式を適用し、直接 n を求めることができるのは、 v の小さなときだけである。 n は一般に注入量の増加と共に減少するが、 v の大きなところでは、この H_2 のピークの形から直接求めることはできない。

さて後述する熱伝導率セルの感度の決定に用いた A の、このモレキュラシーブ 13X のカラムによる、ピークの形は、その注入量をおよそ 1.5 ml まで増大させても、ガウス型分布からほとんどはずれない。そしてまた He との混合ガスの熱伝導率一組成についての測定がなされている数少いガスの一つである。

J. Wachsmith⁴⁾ の測定結果によれば、A のモル分率およそ 0.16 ぐらいまでのその熱伝導率一組成曲線は、極めて直線に近い (図 6-I)。この測定値は $0^{\circ}C$ における値であるが、いわゆる対応状態原理の方法⁵⁾によつて、これからこの実験における測定温度 $33^{\circ}C$ における値を求めてみても、やはり極めて直線に近い (図 6-II)。

これらのことから、A のピークは、その注入量をかかなり大きくしても、濃度に比例した形であらわれ、またカラムのモレキュラシーブ 13 X と A との吸着等温線は直線とみなすことができ、そのピークの形に対して、線型クロマトグラフィーの理論を適用することができると思えられる。

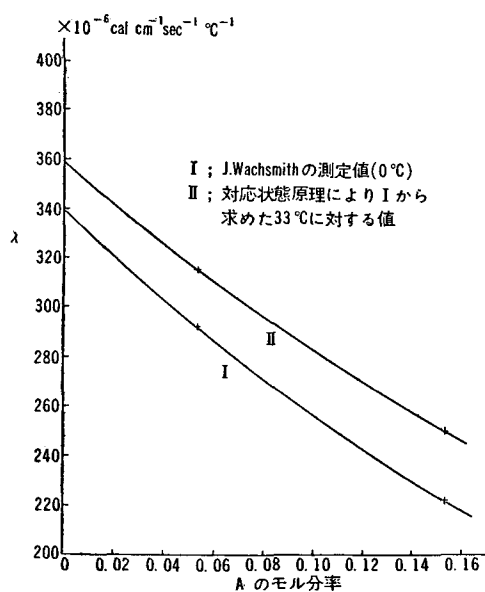


図 6

A の注入量を変化させたときのピークを、H₂ のピークを得たときと同じ条件 (モレキュラシープ 13 X, 2 m, 20°C, He 70 ml/min, ヒラメント電流 80 mA) で求め、その形から n を計算した。この A に対するカラムの理論段数 n_A と A の注入量 v' との関係を示したのが図 7 の A 曲線である。

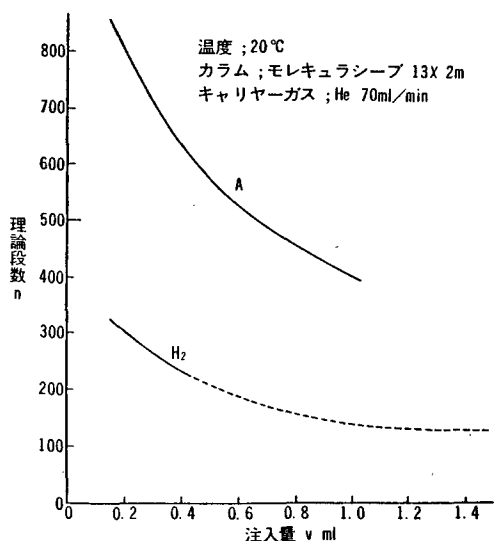


図 7

A はビーカー封入の純度 99.99% のものを用いた。これを H₂ と同様注射器でとり、カラムに注入したので

あるが、それには次のような採集装置を用いた。図 8 のように、試料 A 封入ビーカーをコック c_1 を介して金属製採集管 g につなぎ、 g はさらに加圧 T 字管 (ガラス管) t に、 t はコック c_2 を介して真空ポンプにつながる。 t はまたゴム管で水銀溜 b につながり、 b の上下によつて水銀柱のヘッドの高さを加減し、その圧力を変化できるようになっている。 g にはゴム板で封じた口があつて、注射針をこれに刺して内部のガスを採取できる。はじめ c_1 を閉じ、 c_2 を開いて g と t を充分排気する。つぎに c_2 を閉じ、 c_1 を開いて A を g および t に入れる。 c_1 を閉じ b を高めて t 内の圧力を大気圧より高め、この状態で g の口でゴム板に注射器の針を刺して A を採つた。 g からは必要量よりやや過剰の A をとり、大気中でその過剰を捨て、残りをカラムに注入した。 g の口のゴム板は毎回取換えた。

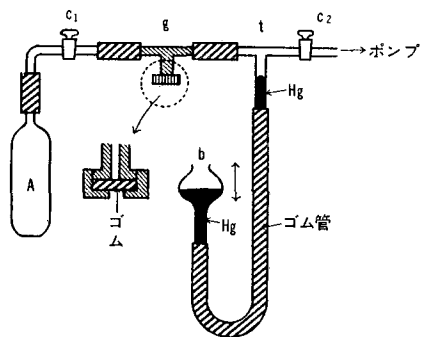


図 8

モレキュラシープ 13 X のカラムでは、A と O₂ のピークは全く同じ位置にあらわれ、区別することができない。しかし以上の操作によつて、注入に際して考えられる空気の混入をほとんどなくさせることができ、A のピークに O₂ のピークが重なる困難を避けることができた。空気が混入すれば、N₂ のピークがあらわれるので、直ちにそれを知ることができる。なおこの場合においても、この注射器の目盛から読まれる注入容積は大気圧の下における値であると考えられる。

図 7 の A の理論段数を示す A 曲線と、直接 H₂ のピークから得られた H₂ の理論段数を示す H₂ 曲線とはほぼ平行し、 $n_A = 3.8 n_{H_2}$ の関係が成立つようである。そこでこの関係が H₂ のピークから直接求めることのできない、 v の大きなところでも成立つと仮定する。図 7 の H₂ 曲線の点線部分はこの仮定によつて求めた n_{H_2} である。

高さの低い H₂ のピークに対しては (6) で、高くても市の狭い A のピークに対しては (7) で n を求めた。

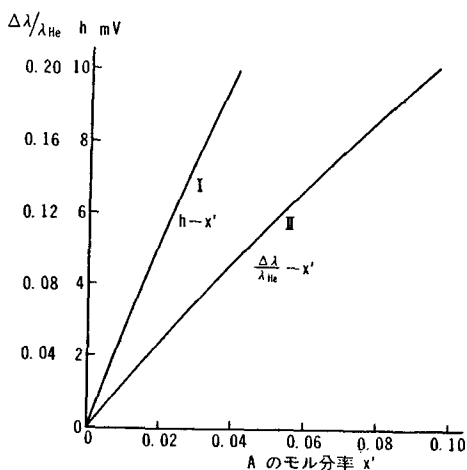
5 熱伝導率セルの感度

熱伝導率セルによるピークの高さ h は、キヤリヤーガスの熱伝導率を λ_c 、溶出ガス(キヤリヤーガスと溶質ガスの混合ガス)の熱伝導率を λ とすると、

$$h = a \frac{\lambda_c - \lambda}{\lambda_c} \dots \dots \dots (8)$$

で与えられる⁶⁾。 a はヒラメントの抵抗値、その温度係数、ヒラメントと共にフリッジを作る抵抗の抵抗値、フリッジ電流、ヒラメントおよびセル内壁の温度などによつてきまる熱伝導率セルの感度である。

ピークの高さ h から λ を求めるには、この a を決めねばならない。 a の決定はすでにそのキヤリヤーガス He との混合ガスの熱伝導率一組成曲線が得られている A のピークを用いてなされた。



第 9 図

図 9 の曲線 I は H₂ のピークを得たときと全く同じ条件で測定された A のピークの頂点の高さとこれに対する He-A 混合ガスの A のモル分率との関係である。図 9 の曲線 II は、図 6 の曲線 II から $(\lambda_{He} - \lambda_{He-A}) / \lambda_{He} = \Delta\lambda / \lambda_{He}$ を求め、これと A のモル分率との関係を示したものである。この二つの曲線はほとんど直線に近い。これらの曲線の勾配の比から a を求めると、 $a = 109 \text{ mV}$ が得られた。

6 結果と検討

図 2 の H₂ のピークの頂点の高さ h (mV) から (8) および $a = 109 \text{ mV}$ 、 $\lambda_c = \lambda_{He} (33^\circ\text{C}) = 3.592 \times 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ を用いてこれに対応する熱伝導率 λ を求め、また注入量 v (ml) から図 4 のグラフを用いてそのピークの頂点に対応する H₂ のモル分率 x を求めることにより、33°C における He-H₂ 混合ガスの

熱伝導率一組成曲線が得られる。図 10 の実線の曲線がそれである。曲線は H₂ のモル分率 x が増すについてははじめはゆるやかに低下するが、 $x = 0.055$ に浅い極小をもち、 $x = 0.11$ で $\lambda = \lambda_{He}$ の値にもどり、さらに次第に上昇してゆく。

さて混合ガスの熱伝導率の実測値が得られないとき、これを推算する方法はいろいろ考案されているが、その中で最も信頼度が高いとされているのがいわゆる Lindsay-Bromley の方法⁷⁾である。これは A. Wassilijewa よる成分ガス 1 および 2 からなる混合ガスの熱伝導率 λ を求める式

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1 + \frac{1-x}{x} A_{12}} + \frac{\lambda_2}{1 + \frac{x}{1-x} A_{21}} \dots \dots (9)$$

における A_{12} および A_{21} が

$$A_{12} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{1 + C_1/T}{1 + C_2/T} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \times \frac{1 + C_{12}/T}{1 + C_1/T} \dots \dots (10)$$

および

$$A_{21} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_2}{\mu_1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{1 + C_2/T}{1 + C_1/T} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \times \frac{1 + C_{12}/T}{1 + C_2/T} \dots \dots (11)$$

で与えられるとしたものである。ここで λ_1, λ_2 は混合ガスと同一湿度における純成分ガス 1 および 2 の熱伝導率、 x は成分ガス 1 のモル分率、 μ_1, M_1, C_1 および μ_2, M_2, C_2 はそれぞれ成分ガス 1 および 2 の粘性率、分子量、サザランド定数、 T は温度 (°K) である。また C_{12} は混合ガスのサザランド定数で $C_{12} = \sqrt{C_1 \cdot C_2}$ として求められるものである。

さて H₂ と He に対するサザランド定数は共に 79°K とすべきであると Lindsay-Bromley は述べているので、He-H₂ 混合ガスに対しては (10)、(11) は

$$A_{12} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_1}{\mu_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \dots \dots (12)$$

および

$$A_{21} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_2}{\mu_1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{\frac{3}{4}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \dots \dots (13)$$

とかなり簡単になる。

さて H₂ を成分ガス 1、He を 2 とすると、 $M_1 = 2.016$ 、 $M_2 = 4.003$ である。また $\mu_1 = \mu_{H_2} (33^\circ\text{C}) = 0.908 \times 10^{-4} \text{ g, cm}^{-1}, \text{ sec}^{-1}$ および $\mu_2 = \mu_{He} (33^\circ\text{C}) = 2.016 \times 10^{-4} \text{ g, cm}^{-1}, \text{ sec}^{-1}$ は E. A. Mason と W. E. Rice⁸⁾の集めた実測値から 33°C の値を求めて得た。これらの数値を用いると (12)、(13) から $A_{12} = 0.873$ 、

$A_{21}=1.156$ が得らる。

これを (9) に用い, B. N. Srivastava と R. C. Srivastava⁹⁾ による実測値 λ_{H_2} (38°C) = 4.429×10^{-4} cal cm⁻¹ sec⁻¹ °C⁻¹ から対応状態原理によつて求めた $\lambda_1 = \lambda_{H_2}$ (33°C) = 4.365×10^{-4} cal cm⁻¹ sec⁻¹ °C⁻¹ および $\lambda_2 = \lambda_{He}$ (33°C) = 3.592×10^{-4} cal cm⁻¹ sec⁻¹ °C⁻¹ を用いると, 図 10 の点線で示す曲線の関係が得られた。

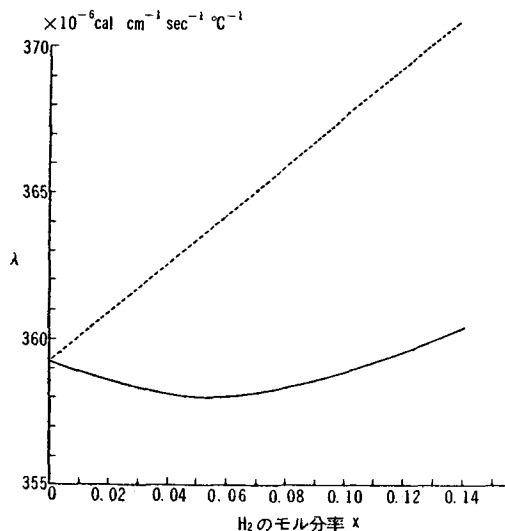


図 10

この Lindsay-Bromley による $\lambda-x$ 曲線は, 極小を持たないばかりでなく, ほとんど直線に近く, ピークの高さから得た曲線とは全く異つてゐる。しかしこの推算式は実測値の得られぬときの実用を目指すものであつて, この二つの曲線の差異は, 極小の存在に対して特に注目したこの研究においては大きなものであるが, その絶対値に対する割合は 1~2% の程度であるから, 推算式の立場からすれば小さいものというべきであろう。しかしとにかくこの Lindsay-Bromley の式によつてでは, 図 2 のピークの形を全く説明することができない。

この研究において著者は図 2 のピークの形から, 図 3 の考え方によつて, 図 10 実線の $\lambda-x$ 曲線を得たのであるが, これを求めるに当つて, いくつかのかなり大胆な仮定を行つてきた。

第一に H₂ および A と モレキュラシーブ 13 X との 20°C における等温吸着線が, この測定の注入量の範囲において, 直線とみなせるとしたことである。A のピークはほとんどガウス型分布に近い対称形であるので A についてのこの仮定は充分許されると考えられる。

しかし H₂ のピークの形は, 図 2 から明らかのように, v が 0.5 ml を超えると, 対称形からずれ出してくる。これはその H₂ の濃度では, 等温吸着線の曲線部分に入ることを示していると考えねばならない。しかしその程度があまり大きくないことから, なお直線と近似して考えることができるとし, (1) を適用させたのである。

第二に H₂ のモル分率を (5) によつて求めたのであるが, この計算にあつて, カラムの H₂ に対する理論段数 n_{H_2} を図 7 から求めたことである。これは同じ注入量に対する A と H₂ のピークに対して得られる理論段数の間に $n_A = 3.8 n_{H_2}$ の関係が, 実測できなかつた v の大きなピークに対しても成立つと仮定したのである。この当否は H₂ のピークを, その濃度に直接比例した出力をもつ検出器によつて描かせ, その形を調べることによつて判定されるであろう。

この研究においては H₂ の濃度の決定を全くガスクロマトグラフィーの理論を用いることによつてのみ行つたのであるが, それだけに上述した難点を持つてゐる。これに対して著者は現在, H₂ の濃度のあらかじめ知られてゐる, すなわち組成の決定された He-H₂ 混合ガスを熱伝導セルに送り, その出力を調べる実験を計画中である。その実験の結果とこの研究の結果とを較べることができれば, この研究においてなされた仮定の当否を判定できるであろう。

なお図 10 の λ の絶対値は, 対応状態原理によつて計算して得た λ_{He} (33°C), λ_{H_2} (33°C) の数値の信頼度から判断して, 3 桁目はそれほど信頼できるものではない。

この研究におけるガスクロマトグラフィーの実験, クロマトグラム測定, 熱伝導率の計算などには, 本学工学部学生矢葦洋一, 栗林実, 松井隆の諸君の協力を得たことを附記する。

文 献

- 1) Keulemans, A. I. M., "Gas Chromatography" Chap. 4, 2nd ed., Reinhold. Pub. Corp. New York, (1959).
- 2) 雨宮良三: "ガスクロマトグラフィー" p. 134, 共立出版, 東京, (1958).
- 3) Ibid.,: p. 138.
- 4) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids" p. 576, Wiley, New York, (1954)

- 5) 佐藤一雄: “物性定数推算法”, p. 119, 丸善, 東京, (1957)
- 6) Keulemans, A. I. M.,: “Gas Chromatography” p. 86, 2nd. ed. Reinhold Pub. Corp., New York, (1959)
- 7) Lindsay, A. L. and Bromley, L. A.,: Ind. Eng. Chem., **42**, 1508, (1950)
- 8) Mason, E. A. and Rice, W. E.,: J. C. P., **22**, 522, (1954)
- 9) Srivastava, B. N. and Srivastava, R. C.,: J. C. P. **30**, 1200, (1959)