

## インバースガスクロマトグラフ法による疎水性高分子の吸湿量測定

Measurements of moisture regain for hydrophobic polymer  
by inverse gas chromatography

0130121 中野 誠子

Seiko NAKANO

## 【目的】

最近の研究<sup>1)</sup>によると、洗浄過程において、蒸留水中における溶解ガスの脱気が、これまで汚れの分散を妨げていたキャビテーション(小さな隙間)を縮小させ、汚れの周りの水の結合構造を変化させ、親水性の汚れだけでなく疎水性の汚れの分散にも効果をもたらすということが報告されている。また、窒素パーズした水は文献値に近い低い電気伝導度値を示すのに対し、完全に脱気した水は著しく高い電気伝導度を持つ。蒸留水中に溶解している気体の有無や種類により、水の性質が変化するためである。

本研究室ではこれまで、ガスクロマトグラフ法の固定相と移動相の分析対象を逆にして測定するインバースガスクロマトグラフ法(IGC法)によって、極細繊維への水の収着特性について研究してきた。しかし、キャリアガスとして使用していたのはHeのみであった。1)の報告を考慮すると、キャリアガスの種類を変えることによって水の吸湿測定結果にも変化が出ることもありうる。

本研究では固定相に、吸湿性がほとんどなく極性の小さい多孔性のGC充填剤Porapak P(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体ビーズ)、キャリアガスにHeとN<sub>2</sub>を使用し、温度、流速等の測定条件を変化させ、吸湿量の変化を調べる。

## 【実験】

## 1) カラムの調製

カラム：島津GC用ステンレスカラム  
(長さ4 m, 内径3 mm, 外径4 mm)  
充填剤：Porapak P (styrene-divinyl benzene copolymer) 80-100 mesh, 比重0.27 g/cm<sup>3</sup>, 表面積100-200 m<sup>2</sup>/g

カラム内をヘキサンで洗浄した後、片端を石英ウールを詰め、吸引しながらPorapak Pを7.5994 g充填し、もう一端を石英ウールで閉じた。

2) IGCによる吸湿量測定<sup>2),3)</sup>

Porapak Pを充填したカラムを島津ガスクロマトグラフGC-2014に装着し、He, N<sub>2</sub>をキャリアガスとして、それぞれの測定前に60°Cで18時間エージングし固定相とした。検出器としてTCDを用い、TCD温度150°C, 注入口温度250°C, キャリアガス流速40 ml/min, 80 ml/min, カラム温度40, 50, 60°C, 移動相として約0.4-10.4 μLの蒸留水を注入し、基準物質として空気を5 μL注入した。

クロマトグラムのピーク面積、ピーク高さなどから吸湿量を算出した。

保持容量V<sub>R</sub>はキャリアガス流速と保持時間t<sub>R</sub>から

$$V_R = F \times t_R \quad (1)$$

これにキャリアガス流量測定における温度補正, キャリアガスの圧力降下補正をすると

$$V_R = (273.15/T_F) \times F \times t_R \times (3/2 \{ (p_i/p_0)^2 - 1 \} / \{ (p_i/p_0)^3 - 1 \}) \quad (2)$$

ここで、T<sub>F</sub>は流量計中のキャリアガス温度、FはT<sub>F</sub>Kでのキャリアガス流速、p<sub>i</sub>はカラムの入口圧、p<sub>0</sub>はカラムの出口圧、(3/2){(p<sub>i</sub>/p<sub>0</sub>)<sup>2</sup>-1}/{(p<sub>i</sub>/p<sub>0</sub>)<sup>3</sup>-1}はガス圧縮率jである。

吸湿量Nは

$$N = n \int_0^h V_R dh / AW \quad (3)$$

ここでnは注入した蒸留水のモル数、Aはnモルの蒸留水に対応するピーク面積、Wはカラム固定相の質量、hはピーク高さ、 $\int_0^h V_R dh$ はt<sub>R</sub>=0の直線と蒸留水のクロマトグラムの拡散端で囲まれる面積である。本研究では拡散端はFig.1のピーク前方の重なり合う部分である。

## 3) 吸湿等温線

気相中の水蒸気分圧pは

$$p = nRT_h / A_j F t \quad (4)$$

ここで  $R$  は気体定数,  $T$  はカラム温度,  $j$  はガス圧縮率,  $F_r$  は測定温度でのキャリアガス流速である. 分圧  $p$  と飽和水蒸気圧  $p_0$  から相対蒸気圧  $p/p_0$  を算出した. (3)より算出した吸湿量  $N$  を相対蒸気圧  $p/p_0$  に対してプロットし吸湿等温線を得た.

### 【結果と考察】

Fig.1 は本実験で注入量を変化させて得たクロマトグラム例である. 縦軸はピーク高さ( $\mu\text{V}$ ), 横軸は時間(min)である. Glueckauf の理論<sup>4)</sup>によると, クロマトグラムにおいてピーク前方の境界が diffuse で後方の境界が sharp である場合, その等温線は下に凸形の等温線となる. 逆に前方の境界が sharp で後方の境界が diffuse の場合は, 上に凸形の等温線となる. また, 両方が混ざり合った場合には逆 S 字状の等温線となる. 理論に従うとすれば, Fig.1 のクロマトグラムから得られる等温線の形状は下に凸形もしくはゆるい逆 S 字状となるはずである.

クロマトグラムを解析して得た, キャリアガス He,  $\text{N}_2$ , カラム温度  $60^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , キャリアガス流速  $40\text{ ml/min}$  での Porapak P に対する水の吸湿等温線を Fig.2 に, キャリアガス流速  $80\text{ ml/min}$  での吸湿等温線を Fig.3 に示す. 縦軸はカラム内の充填剤  $1\text{ g}$  当たり吸湿した水の量  $N$ , 横軸は相対蒸気圧  $p/p_0$  である. 等温線は下に凸形または逆 S 字状の曲線であった.

充填剤  $1\text{ g}$  当たりにおける吸湿量が  $10^{-4}\text{ g}$  というオーダーであるのは, 綿繊維などの吸湿量  $0.1\text{ g}$  オーダーと比較するとかなり低い値である.

He をキャリアガスとした場合,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  ではほぼ変化はないが,  $60^\circ\text{C}$  で大幅に吸湿量が増加した.  $\text{N}_2$  の場合は, 温度を高くするに従い吸湿量が増加する結果となった. もともと少ない吸着サイトを水と  $\text{N}_2$  が競合吸着しており, 温度を上げると  $\text{N}_2$  が占めていた吸着サイトに水が結合したとも考えられる.

流速を  $40\text{ ml/min}$  から  $80\text{ ml/min}$  にすると He,  $60^\circ\text{C}$  以外は吸湿量が若干減少した. また, He,  $\text{N}_2$  どちらにおいても, 温度変化に対する吸湿量の変化が大きくなった. これは流速を大きくすることにより観測できる試料の厚さが薄くなった

からであると考えられる.

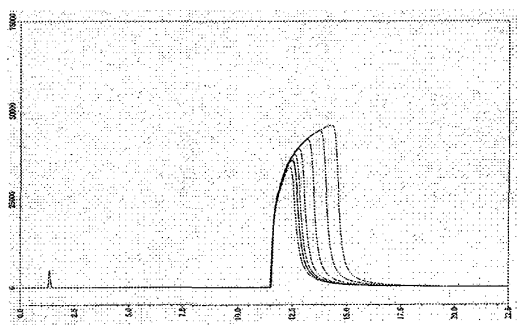


Fig.1 Example of gas chromatographic peak shapes for water on Porapak P.

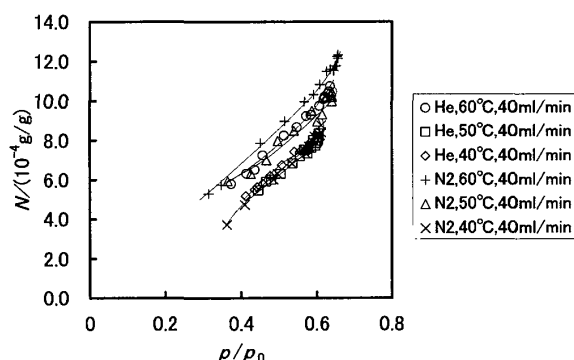


Fig.2 Sorption isotherms of water vapor on Porapak P at flow rate  $40\text{ ml/min}$ .

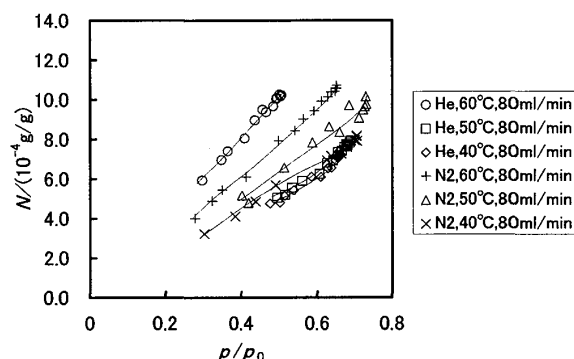


Fig.3 Sorption isotherms of water vapor on Porapak P at flow rate  $80\text{ ml/min}$ .

### 【文献】

- 1) R.M.Pashley, M.Rzechowicz, L.R.Pashley and M.J.Francis, De-Gassed Water Is a Better Cleaning Agent, *J.Phys.Chem.E*, **109**, 1231-1238 (2005).
- 2) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 聖徳栄養短期大学紀要, No.31, 22-26 (2000).
- 3) 澤村さつき, 平成 16 年度卒業論文, お茶の水女子大学 (2005).
- 4) E. Glueckauf, Theory of Chromatography. Part II. Chromatography of a Single Solute, *J. Chem.Soc*, 1302-1308 (1947).

(指導教員 仲西 正)