

リバーストフロー・ガスクロマトグラフィー

Reversed-flow gas chromatography

片倉 あすか, 仲西 正

Asuka KATAKURA, Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

私は、ガスクロマトグラフ法によって含銅直接染料と銅で媒染した綿繊維のエチルメルカプタンに対する消臭過程を検討している。解析方法を調べていたところ、“Reversed-flow gas chromatography (RF-GC)”について興味を持ったので、今回はその内容をまとめ報告する。

2. RF-GC とは¹⁾

RF-GC は、非線形の等温線、カラム中の無視できない軸方向の拡散、移動相と固定相間の瞬間には成り立たない平衡、シャープでない分析試料注入などの影響のために生じる、保持時間、広がり因子、溶離バンドの統計的モーメントには依存しない。また、RF-GC の結果は、真の物理化学パラメータを求めるために、無限希釈やキャリアガス流速ゼロへの外挿を必要とはしない。なぜなら、化学反応速度を求める場合に、時間の関数として濃度を測定するような積分的な方法ではないからである。RF-GC は、化学反応の初期速度だけではなく、ある時間範囲において時刻ごとに速度を求めることができる微分的方法である。つまり時間分解クロマトグラフィーである。

このような微分法を最初に考案した Phillips らは、繰り返し短時間キャリアガスの流れを止め、それぞれの時刻で余分に生じる細いピークを作りだした。この方法で彼は GC カラム内の固定相で起こる触媒反応の微分速度を測定した。この方法は、生成物への転化率が小さい時つまり時刻ゼロ付近だけではなく、どのような転化率に対しても

反応速度を直接求めることができる。この方法の主な欠点は、キャリアガスの流れを繰り返し止めたり流したりすることにより、実験中に系の状態が絶えず切り変わることである。通常、ガスが流れていれば無視できる軸方向の拡散などは、流れが止まった場合には無視できない。

3. 理論と方法^{1), 2)}

RF-GC の最初に考え出された方法では、固定相である触媒を含んだカラムの中間点に反応物を注入し、キャリアガスの方向の流れを止めるかわりに時間の経過に伴って反転させていた。この操作は連続したシグナル上に余計なクロマトグラフィーピークを作りだす。次に考えられた方法では、短時間(5-60秒)のみキャリアガスの流れの方向を変え、すぐに元の方向に復元することが行なわれた。すると細い対称形の幅の狭いピークが現れ、半値幅はちょうど流れを逆にしていた持続時間に等しかった。

この方法により長い時間にわたる一連の複数のピークを得ることができるが、クロマトグラフカラム内の質量バランスは式[1]のようになるので、不均一触媒反応の速度定数などの物理化学量を計算するのに用いることには問題があった。

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = -v \frac{\partial c_g}{\partial x} + D_g \cdot \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} + k_R(c_s - c_s^*) \quad [1]$$

ここで、 c_g は気相中の分析物質 A の濃度(mol/cm³)、 t は時間(s)、 x はカラムにそった長さの座標(cm)、 v はキャリアガスの線速度(cm/s)、 D_g はキャリアガス中の A の拡散係数(cm²/s)、 k_R は固定相の吸脱着

の速度定数(s^{-1}), c_s は吸着された状態にある A の濃度(mol/g), c_s^* は平衡吸着での A の濃度(mol/g)である。

$v(\partial c_g / \partial x)$ の項が存在することで, k_R や c_s を求めるために式[1]を解くことは, もしできるとしても, 通常非常に難しい。しかし, 気相と固相で起こる物理化学的な過程を表す右辺の後ろ 2 項への $-v(\partial c_g / \partial x)$ の項の影響を, キャリアガスの流れの方向に対して垂直に固定相を詰めたチューブを接続することにより小さくすることができる。この時, $-v(\partial c_g / \partial x)$ の項は式[1]から削除することができ, 空のサンプリングカラムを流れるキャリアガスのみを考えればよいことになる。

固定相の入った垂直のチューブを閉じて, 少量の分析気体をカラムの注入口を通して固体床に注入した。式[2], [3]は, よどんでいて流れていないキャリアガスで満たされた垂直なカラム中の拡散と吸着を表す。拡散は,

$$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \cdot \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} \quad [2]$$

ここで, z は固体が詰まっていないチューブの垂直部分の長さの座標である。

吸着した濃度 c_s の変化速度は,

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_R(c_s^* - c_s) - k_2 c_s \quad [3]$$

$k_2(s^{-1})$ は吸着した物質 A の 1 次あるいは擬 1 次の表面反応速度定数である。式[4]のように, 特定の等温線モデルを用いることなく, 独立した等温線を用いて, 局所の吸着濃度を記述することができる。

$$c_s^* = \frac{m_s}{a_s} \delta(x - L_2) + \frac{a_x}{a_s} \cdot k_1 \int c_g(\tau) d\tau \quad [4]$$

ここで, m_s は初期の平衡吸着時の分析物質 A の量(mol/g), a_s はカラムの床の単位長さあたりの固定相の量(g/cm), L_2 は固体床の長さ(cm), a_x は固体床の空の空間の断面積(cm^2), k_1 は局所の吸着パラメータで, t に対する c_g の曲線において, 面積を c_s^* に変換するものである。 τ は時間のダミー変数で

ある。

上記のような系の偏微分方程式の詳細な解法は他の文献に見つけることができる。試料と垂直なカラムの接合点($z=0$)において, 4 つ穴のバルブを使用し, キャリアガスの流れを 5-60 秒間反転させる場合時刻 t における式[2]の c_z の値を求めた。この解の関数 $c_z(0, t)$ は, t についての 2 から 4 つの指数関数の和で, それぞれの流れの反転によって作り出された試料ピークの高さ H に比例する。

$$H^{1/M} = g c_z(0, t) = \sum_i A_i \exp(B_i t) \quad [5]$$

ここで, M は既知の検出器の反応因子, g は簡単に計算することができるそれぞれの分析物質に対する校正因子, A_i と B_i は固定相の床で起こる様々な現象に関する物理化学量の関数である。サンプリングの位置は $z=0$ の接合部分である。4 つ穴のバルブを他の位置に変え, 5-60 秒後に最初的位置に戻すことを行なわないと, 長い非対称のクロマトグラフバンドが現れる。反転の操作を行なえばサンプリングカラム中のキャリアガスが短い逆転を引き起こし, 狭い対称的なピークを作り出すことができる。もし 2 つあるいはそれ以上の生成物が接合部 $z=0$ で出てくるときは, 補助の分離カラムが検出器の前で用いられる。

このような, 長い時間範囲での一連の複数の狭いサンプルピークが得られたならば, シグナルの高さ H を式[5]から求めることができる。

式[5]の和に関する添え字 i は, 様々な物理化学的な過程の記述に使われる数学モデルや偏微分を解くための近似法に依存して 1 から 4 の範囲で変化する。全ての場合について, A_i と B_i を非線形の最小二乗法回帰分析プログラムによって計算する。式[5]の形は, 仮定ではなく, 数学的な解の結果から得られる。

4. 実験装置^{2), 3)}

Fig. 1 に RF-GC のカラムの概略図を示す.

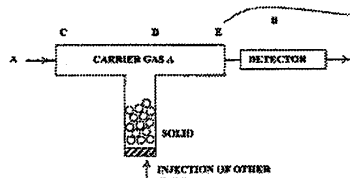


Fig. 1 A schematic representation of the reversed-flow gas chromatography arrangement. (A) denotes the carrier gas, while (B) is another gas(injected or recorded); (C), (D) and (E) are three points of the chromatographic column.²⁾

この方法では、キャリアガスの流れを止めることはせずに、キャリアガスの流れの方向に対して垂直にカラムを設置し、期待するすべての物理化学的現象が生ずる固体床をキャリアガスの流れから少し離れた場所に設置する。このように気体と固体の境界表面はキャリアガスの通らない場所に置かれる。注入物質は、固体からキャリアガスが流れている水平なチューブまでゆっくりと拡散する。しかしながら、垂直カラムからのキャリアガスの拡散と検出器への水平なチューブを通して流れる同じガス間には重要な違いがある。前者は物質 B あるいは気体と固体の界面上で生成された物質のような他の気体や蒸気が含まれるのに対して、後者は純粋なキャリアガスのみである。

Fig. 2 に実験装置全体の概略図を示す。Fig. 1 のような T 字カラムに 4 つ穴の気体サンプリングバブルを接続することで装置は構成される。

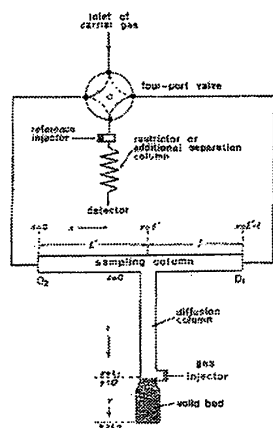


Fig. 2 Gas connections and columns in the reversed-flow technique.⁴⁾

5. 検出器のシグナル^{2), 3)}

Fig. 1 を参照しながら検出されるシグナルについて解説する。物質 B (反応物) を注入してからすぐに、物質 B や他の気体の横に広がりを持った非対称のバンドが記録される。この広がったバンドは物質と現象の両方の影響を示すが、それらを分けて考えるのは難しい。バンドが広がるのは固体表面と物質 B が原因である。物質 B あるいは固体表面で生成した他の物質が水平チューブと垂直チューブの接合点を通過するとき、キャリアガス A によってそれらは検出器に運ばれる。しかしながら、もし D 点の気体分子が C 点に到着して出ていくことのできないくらいの短時間 (5-60 秒) キャリアガスの流れを反転し、それから通常の気体の流れの方向に再び戻すことを行くと、検出器のシグナルは Fig. 3 のようになる。

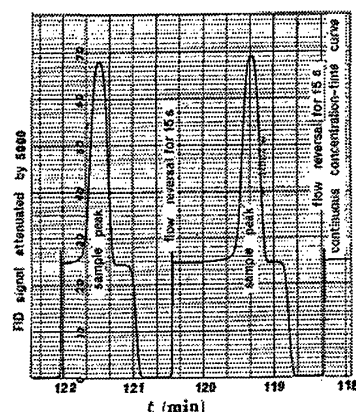


Fig. 3 A reversed-flow chromatogram with two sample peaks due to the diffusion of propene into nitrogen (carrier gas with a flow-rate of 22 cm³/min), at 324.7 K and 1 atm (from J. Phys. Chem., 91, 31 (1987)).³⁾

Fig. 3 は propene を用いて、反転時間 15 秒間、22 cm³/min の窒素キャリアガスの条件で RF-GC を測定した結果である。サンプリングピークは反転流によるもので、15 秒のところがちょうど半値幅である。もし反転が繰り返されるならば、反転流が起こった時刻に依存する異なった高さを持ったピークがいくつも表れることになる。

6. RF-GCによる物理化学的測定による最近の研究例¹⁾

- ① 局所的な吸着速度定数, 脱着速度定数, 表面反応速度定数, 反応確率, 見かけの気体反応速度定数を, 固体表面上の吸着気体について測定し, また同時に吸着等温線も求めた.
- ② 不均質な表面への気体吸着による局所的な吸着エネルギー ϵ , 局所的な単層容量 c_{max}^* , 局所的な吸着等温線 θ_i , 吸着エネルギー分配係数 $f(\epsilon)$ を時間分解測定により求めた.
- ③ 不均質な表面の3種類の気体の吸着サイトを時間分解的に測定した.
- ④ 不均質な表面上での分子の横方向での相互作用エネルギーを時間分解の方法で測定した.

測定結果から得られた時間変化は, 線形でも無秩序でもなく, サンプリングする時刻に従い規則的に変化する. 様々な量を時間に対してだけではなく, 他の量の関数としても図示できる. 一例をFig.4に挙げる.

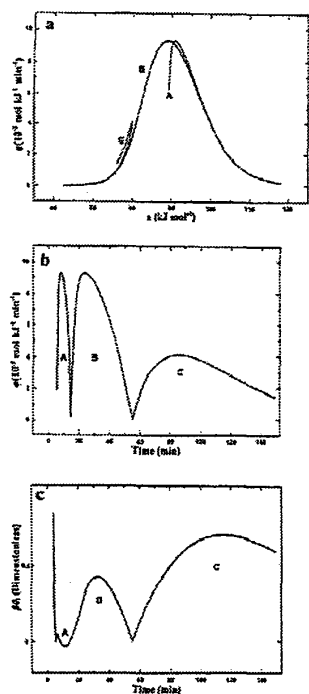


Fig. 5 For the system ethane /calcium oxide, at 323.2 K, the energy distribution function $\phi(\epsilon; t) = \theta_i f(\epsilon) / c_{max}^*$ is plotted: (a) against the random variate ϵ ; (b) against the structural parameter of time t ; (c) for the same system, the lateral molecular interaction energy $\beta\theta_i$ is plotted against the experimental time t .¹⁾

Fig. 4 では, 50℃でエタンと酸化カルシウムの系についての吸着エネルギーの分配関数を(a)では吸着エネルギー ϵ のランダム量に対して, (b)では時間 t の構造パラメータに対してプロットした. (c)では分子の側面方向の相互作用エネルギー $\beta\theta_i$ の時間プロファイルを示す.(a)は3つのガウス曲線A, B, C を重ね合わせた形をしている. (b)は3つのガウスの形をした確率分布A, B, Cに分離するための方法を示していることになる. (c)は Bakaev と Steel が提案した3種類の吸着サイトのモデルに3つのピークが対応していることを示している.

文献

- 1) Nicholas A. Katsanos, Physicochemical measurements by the reversed-flow version of inverse gas chromatography, *J. Chromatography, A*, **969**, 3-8 (2002).
- 2) Nicholas A. Katsanos, Determination of kinetic properties of heterogeneous catalysts, *J. Chromatography, A*, **1037**, 125-145 (2004).
- 3) Nicholas A. Katsanos, Richard Thede, Fani Roubani-Kalantzopoulou, Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography, *J. Chromatography, A*, **795**, 133-184 (1998).
- 4) N. A. Katsanos, C. Vassilakos., New method for measuring obstructive factors and porosity using gas chromatographic instrumentation, *J. Chromatography*, **471**, 123-37 (1989).