

インバースガスクロマトグラフィー

Inverse 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

私達は、媒染染色布の消臭機構を明らかにするために、インバースガスクロマトグラフィー (IGC) を用いて研究を行っている。IGC により、におい物質の染色布への吸着と分解の挙動が捉えられるのではないかと考えたからである。得られたクロマトグラムから吸着等温線を求め、さらに BET 理論などを適用し、吸着挙動などを定量的に解析する予定である。本稿では、IGC のカラムの種類とデータ解析の理論についてまとめた。

2. IGC とは^{1), 2)}

通常的气体 - 液体間、气体 - 固体間のクロマトグラフィーでは、移動相に関心があり分析対象となっているのに対し、IGC とは移動相の既知分子プローブによって固定相の特徴づけを行う方法である。IGC は、転移温度、高分子 - 高分子間相互作用パラメータ、酸塩基特性、溶解度パラメータ、結晶化度、表面張力、そして表面積のような固定相の物質のさまざまな性質を決めるのに用いることができる。実際に IGC は、合成高分子、生体高分子、共重合体、ポリマーブレンド、ガラス繊維、炭素繊維、石炭、固形食などの特性を調べることに使われている。

3. IGC のカラム^{1), 3), 4)}

IGC 装置の中で最も重要なのはカラムである。カラムの機能は、プローブの一つ一つの

分子が示す保持時間の範囲を最小にする状態で、気相と液相あるいは固相間でそれぞれのプローブ分子を繰り返し分配するように促すことである。カラムの特性は、IGC の結果の精度に直接影響を与える。

カラムには大きく分けて、充填カラム、キャピラリーカラム、ファイバーカラムの 3 種類がある。充填カラムは、低分子量材料、ホモポリマー、共重合体、そしてブロック共重合体のような広範囲の固体試料のキャラクタリゼーションに用いられている。固定相は、小さな内径 (2~8 mm) と適当な長さ (1~10 m) をもつ金属、ガラス、プラスチックのチューブ中に詰められた不活性な固体の担体上にあらかじめ薄膜として吸着あるいは化学結合させておく。それに対してキャピラリーカラムは、固体担体は用いずに 0.2~1 mm の内径を持つ、非常に長い (10~100 m) ガラスや金属のキャピラリーの内壁に固定相を厚さ 0.1~2 μm の薄いフィルム状として付着させてある。キャピラリーカラムの主な利点は、カラムの単位長さあたりの段数は、充填カラムと同程度であるが、圧力低下が極めて低いので、長いカラムを用いることができ、段数を大きくすることができることである。

ファイバーカラムとは、内壁が不活性な内径 3 mm 程度のステンレススチールのチューブに繊維状の固定相を長さ方向に引き揃えて充填したものである。カラムに繊維を詰めるときの注意点は、気体が触れる繊維表面積を

最大にすることである。綿、デンプン、髪の毛のような生体高分子の表面修飾を調べるのにしばしば用いられている。気相-固相間に反応がある場合は、繊維の表面修飾の化学的な反応器とみなすことができる。

IGC の計算では比保持容量を求めなければならないので、カラム中の固定相の質量の正確な計量が重要である。これは IGC 実験の誤差の原因の一つである。また、プローブ分子のカラムチューブ内壁表面への吸着も誤差を引き起こす。理想的な状況においては、プローブ分子は接触する装置のいかなる表面とも親和性をもたず、試料がシステムを通過するさいに遅れる唯一の原因が、プローブを部分的に分配する固定相の存在のみでなければならない。カラムチューブ内壁への吸着が起こると、クロマトグラム上にピークのテーリングが観察される。テーリングとは、ピーク出現後にもプローブが長時間にわたり低濃度検出されることである。

4. IGC による表面積の測定⁵⁾

IGC とは、プローブ分子の固定相表面への吸脱着を含む熱力学的過程を観察している。そこで、IGC の結果にいくつかの仮定を設定することにより、固定相の表面積を見積もることができる。IGC 測定により固定相の比表面積 (単位質量当たりの表面積) を求めるには 3 つの異なる方法がある。

1 つめは、厳密には GC 法ではないが、液体窒素温度で吸着する窒素の量から直接的に求める方法である。これは比較的大きな比表面積の試料に用いられる。2 つめは、保持容量のデータを表面積に線形に関係付けて求める方法である。これは、吸着等温線が線形であり、かつ保持機構が表面吸着である場合に

適用される。3 つめは、クロマトグラフを解析して等温線を計算し、得られた等温線から比表面積を求めるために BET 法を使うものである。この方法は、比較的高い被覆率を示すプローブに対して適当である。

5. 吸着等温線^{5), 6)}

非線形の等温線を示す系では、注入量に依存するピーク形状と保持容量を与える。表面吸着の場合、圧力低下を気体圧縮率で補正した正味の保持容量 V_N は、分配等温線の勾配 $\partial q / \partial p$ に関係する。

$$(\partial q / \partial p)_T = V_N / wRT \quad [1]$$

ここで、 q はプローブの表面濃度 (mol/g)、 w はカラム中のプローブの質量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 p は気相を理想的としたときのプローブの分圧である。

吸着等温線は式[1]を積分することにより得られる。

$$q = \frac{1}{wRT} \int_0^p V_N dp \quad [2]$$

この方法では、プローブが吸着することにより生じる気体流速の変化が大きな誤差を引き起こすことが知られている。しかし、実験とデータ収集の容易さを考慮するとプローブの低分圧範囲では好ましい方法である。

Gray と Guillet⁵⁾が測定した、固定相がポリメタクリル酸メチルのビーズ、移動相が *n*-デカンの場合のクロマトグラフを Figure 1 に示す。

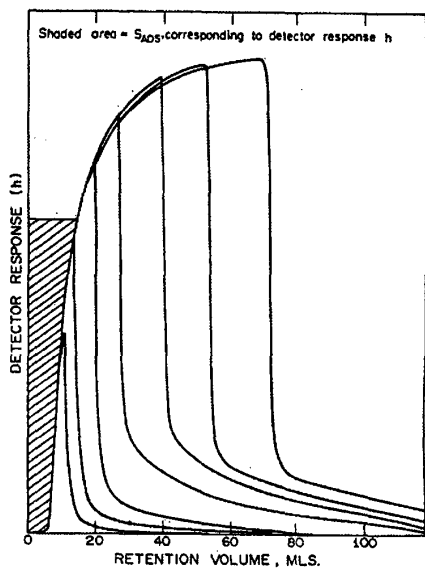


Figure 1 Chromatographic peak shapes for larger injections of *n*-decane on poly(methyl methacrylate) beads at 25°C. Injection sizes, ~1.0, 0.7, 0.5, 0.3, 0.15, 0.06, 0.03 μl .⁵⁾

n-デカンの注入量が増えるにつれピークの形状は変化した。ピークの前側は1つのカーブを形成したが、後ろ側は垂直になった。クロマトグラフから等温線を計算するために必要な諸量が得られ、式[1]の変形である式[3]から、プローブ分圧 q の関数としてカラムへの *n*-デカンの吸着量 a が求められる。

$$a = \frac{1}{m} \int_0^c V_c dc \quad [3]$$

c はプローブの気相での濃度、 a は質量 m の固定相に吸着したプローブの量である。

GCの検出器に入った *n*-デカンの気体の分圧は、式[4]によって実験より得られたクロマトグラフと関係付けられる。

$$p = (m_{cal} q RT / S_{cal} \dot{V}) h \quad [4]$$

p はカラム温度が T のときの気相中の *n*-デカンの分圧で、これはクロマトグラフの高さ h に対応する。 S_{cal} は $m_{cal}(\text{mol})$ の *n*-デカンを注

入したときのピーク面積、 q は記録計のチャート速度、 \dot{V} はカラム温度でのキャリアガスの体積流速を示す。この分圧 p に対応する吸着した *n*-デカンの量は式[5]で求められる。

$$a = m_{cal} S_{ads} / m S_{cal} \quad [5]$$

a は吸着した *n*-デカンの量、 m はプローブの質量、 S_{ads} は Figure 1 のクロマトグラム斜線部の面積である。 h の異なった値に対応する S_{ads} の面積から、式[4]、[5]を使って等温線の a と p の関係が求められる。

この方法によって様々な温度条件でのポリメタクリル酸メチルに対する *n*-デカンの一連の等温線を Figure 2⁵⁾ に示す。

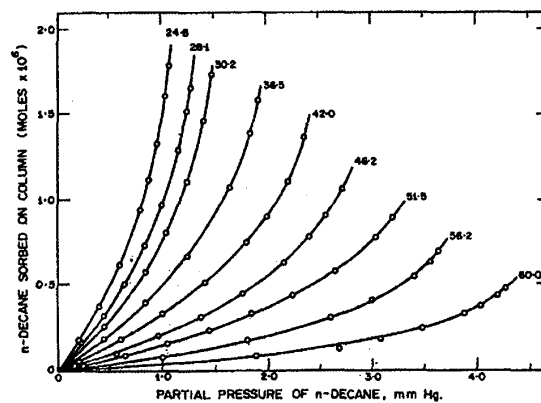


Figure 2 Isotherms at the indicated temperatures for *n*-decane on poly(methyl methacrylate) beads.⁵⁾

Figure 2 の等温線は Brunauer の分類法の type III に該当する形状であり、多層吸着で、吸着熱がプローブの液化熱に等しいか、あるいはそれ以下のときに観察される。表面のプローブの量が増えるにつれ、その蒸気分圧は、注目している温度での純粋なプローブの示す蒸気圧に限りなく近づいている。つまり、この例のようなガラス状態にある高分子への *n*-デカンの吸着では、高い被覆率範囲での等温線の形状は表面飽和により支配されることがわかる。

6. BET 法^{5), 6)}

BET 型の等温線の線形化した形は式[6]によって表される。

$$\frac{p/p_0}{q(1-p/p_0)} = \frac{1}{q_m C} + \left(\frac{C-1}{q_m C} \right) p/p_0 \quad [6]$$

q_m は単分子層吸着量(mol/g)で、 C は吸着熱に関係する定数である。

もし、 $\frac{p/p_0}{q(1-p/p_0)}$ を BET 式が一般に成

立する範囲である $0.05 < p/p_0 < 0.3$ でプロットすると、傾きと切片から q_m と C を求められる。もちろん吸着の形式が Langmuir 型であり、単分子層のプローブによって被覆された面積がわかるなら、表面積はより簡単に計算できることになる。

IGC から得られた滑らかな等温線に BET 式をあてはめて q_m を求めるには、Figure 1 に示したような複数のピークの前側部分での重なりから形成される曲線を求める必要がある。Tremaine と Gray は BET のパラメータを導く他のより簡便な方法を発表した。この方法では、等温線を求める必要はなく、ピーク頂点の座標 (V_N, q) のデータから直接 BET パラメータを得ることができる。正味の保持容量 V_N と BET 解析の関係は、 p/p_0 について BET 式の q を微分して式[1]に代入することにより得られる。

$$\frac{V_N p_0}{wRT} (1-p/p_0)^2 = q_m + q_m (C-1) \frac{(1-p/p_0)^2}{[1+(C-1)p/p_0]^2} \quad [7]$$

$\frac{V_N p_0}{wRT} (1-p/p_0)^2$ を $\frac{(1-p/p_0)^2}{[1+(C-1)p/p_0]^2}$ に

対してプロットし、最小二乗法で直線をあてはめることにより簡単に q_m と C を求めるこ

とができる。

BET パラメータは以上のように等温線からか、あるいは式[7]を使って V_N と p の値から直接求められる。

文献

- 1) Douglas R. Lloyd, Thomas Carl Ward, Henry P. Schreiber, Eds., *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1989, pp.1-32.
- 2) Peter Jandura, Bernard Riedl, Bohuslav Vaclav Kokta, *Inverse gas chromatography study on partially esterified paper fiber*, *J. Chromatography, A*, **969**, 301-311 (2002).
- 3) 原昭二, 入門クロマトグラフィー 第2版, 化学同人, 1998, pp.12-13, 143.
- 4) Ennio Cantergiani, Daniel Benczedi, Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity, *J. Chromatography, A*, **969**, 103-110 (2002).
- 5) D. G. Gray, J. E. Guillet, A gas chromatographic method for the study of sorption on polymer, *Macromolecules*, **5**, 316-321 (1971).
- 6) Gilles M. Dorris, Derek G. Gray, Adsorption, spreading pressure, and london force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surface, *J. Colloid and Interface Science*, **71**, 93-106 (1979).