テトラフルオロエチレンのプラズマコーティングによる ガスクロマトグラフィー用吸着剤の改質

北出 達也， 穂積啓一郎[®]， 北村 桂介*

(1982 年 11 月 17 日受理)

低圧のテトラフルオロエチレンをグロー放電でプラズマ化し、吸着型ガスクロマトグラフィー充てん剤をプラズマ重合膜で表面コーティングしたとき、この処理がガスクロマトグラムのピークパターンに及ぼす効果を検討した。プラズマ重合法では気相から直接吸着剤に高分子膜が形成されるので、複雑な表面形状の粒子でも被覆性がよく、欠陥の少ない薄膜を自由な膜厚で得ることができる。この結果、総体にクロマトグラムの保持時間が短縮され、かつ吸着型ガスクロマトグラフィーに多いピークのテーリングが減少して好ましいピークパターンに近付いた。しかし極性の大きい成分ではコーティング膜を厚くして粒子の完全被覆が達成されたと思われる状態でもなおクロマトグラムにテーリングが多少残留し、これらのことから本重合膜は吸着剤の活性点の遮へい作用の外にかなり気体透過性があり、成分は膜を通して吸着剤表面に到達し、吸着とクロマト分離が行われたのではないかと推測される。ただし水に対してはこの膜の高い疎水性のためにテーリングが消滅し、鋭いピークを与えた。

1 緒 言

プラズマ重合膜は有機モノマーガスの低圧グロー放電により気相から直接固体材料表面に形成されるため、被覆性がよく、重合度の高い強固な薄膜をコーティングすることができる^{1)~3)}。又、拡散性のよい低圧空間と固体の界面で重合膜形成が行われるので、膜厚が均一で自由に調節でき、粉体粒子表面にも隅々までコーティング処理を施すことができる特長がある。

一方吸着ガスクロマトグラフィーでは成分の非可逆的吸着のためテーリングを起こしやすいので、固定相としては吸着力の強すぎるものよりも緩和な吸着特性を持ったものを選ぶ必要がある。著者らは現在固体材料の表面疎水化コーティングをテトラフルオロエチレン (TFE) のプラズマ重合膜で試みる研究を進めているが^{4)~7)}、表面エネルギーの極めて小さいこの膜は、膜厚の調節によってガスクロマトグラフィー用吸着剤の吸着特性を改質することができると考えられる。そこでボラパック Q、シリカゲル、活性炭を取りあげ、特にシリカゲルを主体にコーティング処理を施したものについて、極性の異なる有機溶媒の混合物及び石油などを試料としたときのクロマトグラムパターンに及ぼす影響を検討した。本実験

によってプラズマ重合膜が多孔性吸着剤に対し優れた被覆性を有していることと、テーリングなど吸着特性にある程度調節できることが分かった。

2 実 験

2.1 試 薬

ボラパック Q：(80~100) メッシュ，Waters Associate 社製。

シリカゲル (クロマト用)：(60~80) メッシュ，関東化学(株)製品。

活性炭 (ガスクロマトグラフ用)：(40~60) メッシュ，西尾工業(株)製品。

TFE：ダイキン工業(株)より研究用として提供を受けた。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフ：島津 GC-3BT 型。

プラズマ重合装置：Fig. 1 に示すように、ステンレス鋼製ベースに直径 25 cm，高さ約 30 cm のガラス製ベルジャーを気密に組み合わせ、内部にステンレス鋼製の材料台とうすいドラム状の上部電極を対向させた重合装置を製作して用いた。材料台と上部電極はいずれも直径 8 cm で、この間に 13.56 MHz の高周波電源から同軸ケーブルで電力計、マッチングネットワークを経て必要な放電電力が供給される。材料台は下部電極を兼ねており、高さを自由に調節できるが、本実験には電極間けきを 4 cm とした。なお材料台には水を還流でき、冷却も可

* 京都薬科大学薬品分析学 II 教室：京都府京都市山科区御陵中内町 5

Fig. 1 Schematic diagram of plasma-coating apparatus

1: Glass bell jar; 2: Parallel electrodes; 3: Insulator rod; 4: Sealing rubber; 5: Matching network; 6: 13.56 MHz power generator; 7: Water coolant; 8: Pressure control valve; 9: Rotary pump; 10: Thermocouple vacuum gauge; 11: TFE monomer gas; 12: Electric vibrator; 13: Resonance bar; 14: Plastic vessel moving adsorbent

能であるが、本実験では高周波電力が約 5 W でさほど温度上昇を伴わないので室温のまま使用した。排気は装置の底中央より排気速度 300 l/min のロータリーポンプで行い、排気速度の調節は調整バルブを用いた。TFE モノマーガスはニードルバルブ、マスフローメーターを経て装置内に入り、テフロン製の絶縁性導管を通してドラム状の上部電極の内部空間に供給される。上部電極の下面には 12 個の小孔があり、材料台の方向に均一に噴出する構造となっている。

繰り返し反射干渉計: 溝尻光学(株)製 2 型。

蒸着装置: エイコーエンジニアリング(株)製イオンコーター IB-3 型。

2.3 実験操作

充てん剤のうち、市販のクロマト用破砕形シリカゲルは粒子表面に多量の微粉末が付着しているため、一度水洗し、120 °C で 6 時間加熱乾燥後更に 160 °C で減圧乾燥しコーティング処理を施した。他の充てん剤はそのまま減圧乾燥して用いた。

コーティング処理は粒状物を対象としているので、容器の中に入れ、外部から水平振動を与えて表面層と底層とが入れ替わり循環する構造のものとした。このために Fig. 1 に示したような底が盛り上がったプラスチック製の丸い容器に充てん剤約 4 g を入れ、一方チャンバー

内に 60 Hz で振動する電磁石を設置して共振板で充てん剤の容器に振動を伝えた。着色粒子を混入した視覚的測定では 1 分間に数回表面層と底層が入れ替わる。

ベルジャー内の排気をロータリーポンプで開始し、一方 TFE モノマーガスをニードルバルブの調節で 3 ml (常圧)/min の流量で供給する。排気調整バルブを加減してベルジャー内を 0.3 Torr に平衡させる。充てん剤を振動かくはんしながら上下電極間に約 5 W の高周波電力を加え、TFE のプラズマコーティングを行った。

コーティング膜厚の推定は、充てん剤のプラスチック容器の横にスライドガラスを置き、充てん剤と同時にコーティング処理を施した後、イオンコーターで金-パラジウム蒸着を行って反射性を付与し、繰り返し反射干渉計で観測した値を用いた。混合しつつある粒子表面の膜厚と、スライドガラス上の膜厚は同一と考え難いが、大まかな推定のための指標として利用した。

コーティング処理をした充てん剤は、約 3 g を内径 3 mm、長さ 75 cm のガラスカラムに充てんし、ガスクロマトグラフに装着した後、ヘリウムキャリアーガス 25 ml/min を流しながら 200 °C で 8 時間エージングを行った。ベースラインが安定したことを確認後、カラム温度を 150 °C に設定、試料量は 1 成分当たり約 0.1 μ l で実験を行った。

3 結果と考察

3.1 TFE プラズマ重合膜の分離作用

吸着剤に対するプラズマコーティング効果の中に、プラズマ重合膜自体の吸着又は分配作用が含まれているか否かをまず検討した。担体には石英ガラス管を粉砕して得た (48~100) メッシュの粉末を用い、これに 1 μ m の厚さ (スライドガラス板上の指標膜厚、以下膜厚の値はいずれも指標膜厚値である) のプラズマコーティングを施し、カラムに充てんした。このカラムをガスクロマトグラフに装着し、低級アルコール、低級脂肪酸、低級炭化水素、アセトン、ジエチルエーテルなどを注入したところ、いずれも空気の保持時間及びピークパターンと区別がつかないことから、通常の有機物に対してはプラズマ重合膜自体は吸着剤又は分配相としての分離作用を本実験の条件では考慮しなくてもよいと考えられた。

3.2 ポラパック Q

ポラパック Q は厳密な意味で吸着剤とはいえないが、固体粒子であり、コーティング対象となりうるので検討を加えた。0.6 μ m と 1 μ m の膜厚でコーティングしたもののカラムでは、無処理の場合に比べてアルコール

類, アセトン, ジエチルエーテル, ガソリンなどのクロマトグラムで理論段数が減少し (エタノール: 423→194), 保持時間が短縮されたが (エタノール: 144 s→109 s), 水の場合だけは理論段数の増加 (178→271) と保持時間の短縮 (26 s→21 s) が可能となり, より鋭いピークが得られた。

ポラパック Q は表面積が (500~600)m²/g, 平均孔径が 74.8 Å でかなり一定化されており⁸⁾, 理論段数の減少及び保持時間の短縮は, コーティングによるマイクロポアの閉そくや成分の吸着剤表面への到達を抑制する作用にあると考えられる。水のみが理論段数の著しい向上をもたらした原因は, TFE プラズマ重合膜が炭化水素系ポリマーの固定相より更に高度に疎水性であることと関連していると思われる。

3.3 シリカゲル

一般にシリカゲルのような多孔性の極性固定相の吸着クロマトグラフィーでは, 充てん剤の微細構造である孔径, 孔の深さ, 表面の凹凸など物理的な理由によるゲル透過的な分離と, 充てん剤表面のシラノール基のような極性基に由来する化学吸着による分離があり, 両者の総合効果がクロマトグラムに現れる。Fig. 2 (a) はコーティング処理をしないシリカゲルの与えるクロマトグラムであるが, 極性の小さい成分では比較対称性の良いピークを得る一方, 極性の大きい成分では激しいテーリ

Fig. 2 Gas chromatograms of solvent mixture by using silica gel column packing

Composition of solvent mixture: 1:1:1:1 in volume ratio; Injection volume: 0.4 μ l; Column condition: Glass column (3 mm I.D. $\times$ 75 cm), Temp. 150 $^{\circ}$ C, He 25 ml/min; Column packing: (a) Bare silica gel, (b) Coated silica gel by TFE plasma deposition (thickness: 2 μ m; deposition: 3 h), (c) Coated silica gel by evaporation of plasma-polymerized TFE solution (thickness: 2.4 μ m); Peaks—1: Carbon tetrachloride, 2: Benzene, 3: Methanol, 4: Diethylether

ングが見られる。前者では孔の形状に関連した分離が, 後者では化学結合による分離が支配的であると考えられる。なおメタノールは同一条件で注入しても時としてシリカゲルの活性表面と相互作用を示し, 単一ピークが得られず, 重複する 2 本のピークとして観測された。

TFE プラズマコーティングを施したシリカゲルは表面の化学的活性を適度に調節し, 上記の相互作用を防止するとともに, 保持時間の短縮やピークのテーリングに改善が見られた。Fig. 2 (b) は 2 μ m の膜厚でコーティングした場合のクロマトグラムを示した。

TFE プラズマコーティングの短所は膜成長速度が小さく, 2 μ m の膜厚を得るには約 3 時間を要した。又多量の粒子の処理には技術上の工夫が必要である。一方粒子のコーティング法としては膜物質を溶媒に溶かし, これに材料粒子を均等に混ぜ, 真空乾燥することが一般的である。そこで TFE プラズマ重合物をガラス板上に別に成長させ, これをかき取って集め, 1,2-ジプロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンに溶解し⁶⁾, シリカゲルを浸漬し乾燥した。得られた重合物のコーティング膜厚は, シリカゲルの平均径から球形粒子と仮定して求めた値で推定した。

溶媒蒸発法で得たコーティング膜厚 2.4 μ m のシリカゲルを充てんしたときのクロマトグラムは Fig. 2 (c) のようになり, 保持時間, テーリングの状況とも無処理のシリカゲルとほとんど差異が見られなかった。プラズマ重合法と溶媒蒸発法とでは膜厚の比較が困難であるが, 少なくとも定性的には後者のクロマトグラムパター

Fig. 3 Gas chromatograms of solvent mixture by using TFE plasma-coated silica gel with varying film thickness

Composition of solvent mixture: 1:1:1 in volume ratio; Injection volume: 0.3 μ l; Column condition: Same as Fig. 2; Thickness: (a) 0.3 μ m (deposition: 30 min), (b) 1.2 μ m (deposition: 2 h), (c) 2.4 μ m (deposition: 4 h); Peaks—1: Carbon tetrachloride, 2: Benzene, 3: Methanol

ンに対する寄与がほとんどないことから、プラズマ重合法のほうが欠陥の少ない皮膜を形成できるのではないかとと思われる。

次にプラズマコーティングの膜厚を変化させ、クロマトグラムとの関連を検討した。Fig. 3 は膜厚 (a) 0.3 μm , (b) 1.2 μm , (c) 2.4 μm のときを示し、膜厚の増加で顕著な保持時間の短縮が見られるが、理論段数については、ベンゼンの場合、Fig. 2 (a) が 200 であったのに対し、Fig. 3 (c) では 171 でさほど大きな低下は認められなかった。

吸着クロマトグラフィーに多い著しいテーリングは、吸着-脱着等温線の非可逆性に基くとされているが、四塩化炭素やベンゼンなど極性の小さい成分はシリカゲルへの吸着力も弱く、比較的薄いコーティングで対称性のよいピークを得ることができる。しかしメタノールのように極性の大きい成分では、2.4 μm の膜厚でもまだかなりのテーリングが残っている。この膜厚では粒子はほぼ完全被覆を達成していると思われるが⁵⁾⁹⁾、この状態で十分クロマト分離が行えることから、TFE プラズマ重合膜はかなりの気体透過性があり、成分はこの膜を通してシリカゲル表面に到達し分離が行われたものと推測される。このときプラズマ重合膜はシリカゲル表面で活性点の遮へい作用のみでなく、膜の厚さに応じた成分気体のシリカゲル表面への拡散抑制層としても作用し、その総合効果として保持時間の短縮や分離能の保存がもたらされたのではないかとと思われる。

次にガソリンのような極性の小さな多成分混合試料のクロマトグラムと膜厚との関係を検討した。Fig. 4 はコーティングをしないものととの比較を示しているが、膜厚の増大とともに、ほとんど分離能を損なわずに保持時間の短縮が図られた。吸着剤の表面積減少やカラムの短縮と類似の効果ではあるが、プラズマコーティングのほうが幾分分離能の保存がよいように思われる。

気体試料の例として都市ガス約 3 μl を注入し、0.6 μm の膜厚のコーティングをしたカラム充てん剤で分離をしたところ、カラム温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 30 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ のどの場合も無処理の充てん剤より保持時間が (60~70) % に短縮され、低いカラム温度でも同様のコーティング効果があることが分かった。

TFE プラズマコーティングの欠点は処理時間が長いことである。これは TFE モノマーやオリゴマーの極性が極めて小さいため分子間力が弱く、かつ固体表面に吸着し難いためと考えられる。又重合膜のシリカゲル表面への接着性も乏しいのではないかとと思われる。そこで比較的極性が大きく、シリカゲル表面によく吸着され、か

Fig. 4 Gas chromatograms of gasoline by using TFE plasma-coated silica gel with varying polymer film thickness

Injection volume: 0.1 μl ; Column condition: Same as Fig. 2; Thickness: (a) Bare silica gel, (b) 0.3 μm (deposition: 30 min), (c) 1.2 μm (deposition: 2 h), (d) 2.4 μm (deposition: 4 h)

つ膜成長速度も優れているピリジンのプラズマ重合膜でまずコーティングを施し¹⁰⁾¹¹⁾、この上に TFE プラズマコーティングをすることを試みた。

ピリジン蒸気を重合装置に供給して 6 分間コーティングしたもの (膜厚 1 μm) は、Fig. 2 の溶媒混合物に対してそのままではほとんど無処理のシリカゲルと同様のクロマトグラムを示した。次にピリジン重合膜を 2 分間コーティングしたもの (膜厚 0.3 μm) の上に、TFE プラズマコーティングを時間を変えて行ったところ、ベンゼンの保持時間に関して Fig. 5 のようになった。Fig.

Fig. 5 Retention time of benzene by using TFE plasma-coated silica gel treated for varying time of plasma-deposition

Injection volume: 0.1 μl ; Column condition: Same as Fig. 2; (a) TFE plasma deposition on bare silica gel, (b) TFE plasma deposition on pre-coated silica gel by pyridine plasma

5より TFE プラズマコーティングをシリカゲル上に4時間直接に施したものと、一方ピリジン重合膜を下地に TFE プラズマコーティングを20分間施したものとが同等の保持時間短縮効果を示すことが分かった。この二重層コーティングでは内側の親水性重合膜の被覆性がよく、結果として外側の TFE 重合膜の成長速度や被覆性も向上するのではないと思われるが、複合膜はその外にいろいろな組み合わせが考えられるので今後の検討課題とした。

3.4 活性炭

活性炭をそのまま充てん剤として使用すると、極性の小さい成分も大きい成分も著しいテーリングが見られ、150°C では低級脂肪酸がシリカゲルと同様の相互作用を示し、しばしば重複する2本のピークとして観測された。TFE プラズマコーティングを2時間施したものでは保持時間が多少短縮されたが、上記相互作用の防止やテーリングの改善には見るべき効果がなかった。このことは活性炭がシリカゲルとは異なり表面構造が極めて複雑で大小の通路が内部にまで発達し、コーティング膜が内部まで有効な厚さに覆い難いためではないかと思われる。ただしエタノール中の水分測定の目的では、Fig. 6のように無処理のものに比べ水のピークのテーリングがなくなり、鋭いクロマトグラムを与えた。このことはポラパック Q の場合と同様、TFE プラズマ重合膜の高い疎水性に由来するものと考えられる。

Fig. 6 Gas chromatograms of ethanol containing 3% water by using activated charcoal

Injection volume: 0.1 μ l; Column condition: Same as Fig. 2; (a) Bare activated charcoal; (b) TFE plasma-coated activated charcoal (thickness: 1.2 μ m, deposition: 2 h); Peaks—1: Water, 2: Ethanol

4 結 論

ポラパック Q, シリカゲル, 活性炭について、極性の極めて小さい TFE プラズマ重合膜のコーティングを厚さをかえて施したところ、多少の例外を除きガスクロマトグラムのピークパターンがあまり理論段数を低下させず総体に保持時間の短縮、テーリングの減少など好ましい結果を示した。このことはプラズマ重合が低圧気相から固体材料表面に直接高分子膜を形成し、複雑な構造を持つ粒子表面にも比較的均一で欠陥の少ない皮膜層を作りうることを示唆している。ただし極性の大きい成分ではコーティング膜を厚くして粒子の完全被覆が達成されたと考えられる状態でもなおテーリングが多少残留し、このことから TFE プラズマ重合膜はかなり気体透過性を有し、成分は膜を通して吸着剤表面に到達した後分離が行われたのではないかと思われる。従ってプラズマ重合膜は吸着剤の活性点の遮へい層としてのみでなく、キャリアーガスとともに移動する成分の吸着剤表面への拡散抑制層としても作用し、両者の総合効果が保持時間の短縮や分離能の保存をもたらしたのではないかと推測される。

終わりに本研究実施のためテトラフルオロエチレンをご提供いただいたダイキン工業株式会社に深謝の意を表す。

文 献

- 1) J. R. Hollahan, A. T. Bell Ed.: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", p. 177 (1974), (John Wiley Inc., New York).
- 2) 穂積啓一郎編: "低温プラズマ化学", p.59 (1976), (南江堂).
- 3) 穂積啓一郎: 化学, **34**, 704 (1979). 膜, **5**, 24 (1980). 高分子, **30**, 114 (1981).
- 4) O. Tsuji, T. Wydeven, K. Hozumi: *Microchem. J.*, **22**, 229 (1977).
- 5) 穂積啓一郎, 北村桂介, 北出達也: 薬誌, **99**, 521 (1979).
- 6) K. Hozumi, K. Kitamura, T. Kitade: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1392 (1981).
- 7) K. Hozumi, K. Kitamura, T. Kitade, S. Iwagami: *Microchem. J.*, **28**, No.2 (1983), in press.
- 8) 高山雄二: "ガスクロマトグラフ法の手ほどき", p. 151 (1977), (南江堂).
- 9) 北出達也, 穂積啓一郎, 北村桂介: 薬誌, **103**, No. 7 (1983), 印刷中.
- 10) 穂積啓一郎, 北村桂介, 橋本博史: 高分子論文集, **38**, 649 (1981).
- 11) K. Hozumi, K. Kitamura, H. Hashimoto, T. Hamaoka, H. Fujisawa, T. Ishizawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, (1983), in press.

☆

Modification of gas chromatogram patterns by coating solid adsorbents with plasma-poly-

merized tetrafluoroethylene. Tatsuya KITADE, Keiichiro HOZUMI, and Keisuke KITAMURA (Kyoto College of Pharmacy, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

When solid adsorbents in gas chromatographic system, such as Porapak, silica gel, and activated charcoal are exposed to a glow discharge plasma of tetrafluoroethylene, a thin film of plasma-polymerized tetrafluoroethylene is coated on the surface of adsorbents. Since the thin film of polymer to be uniform and controlled thickness is directly formed on the solid surface by exposure to the vapor phase in the process of plasma polymerization, it is anticipated that very active sites of the polar adsorbents may be moderately suppressed. The adsorbents in a plastic vessel having upward convex bottom were treated in the plasma while the vessel was vibrated by a lateral motion using a 60 Hz electric vibrator. From the results of plasma treatment, a shorter retention time of the chromatogram peaks was generally obtained and the tailing peaks to be shown

by polar sample fractions were remarkably suppressed. Although the number of theoretical plates for most fractions rather reduced, a suppression of strong tailing peak and saving the long retention time for the polar fractions could be more appreciated. It was observed that tailing peaks were not satisfactorily eliminated even by thick coating of the plasma polymer, therefore it was supposed that the polymer film was fairly gas-permeable. It should be noted that the tailing peak of only water was perfectly eliminated because of strong hydrophobic property of the fluoropolymer.

(Received Nov. 17, 1982)

Keyword phrases

modification of gas chromatographic adsorbents by plasma coating; plasma-polymerized tetrafluoroethylene; suppression of tailing peaks by hydrophobic polymer thin film; adsorption gas chromatography.

原子吸光法によるシアン化物イオンの間接定量*

松 枝 隆 彦**

(1982 年 10 月 6 日受理)

シアン化物イオンはチオ尿素-銅(I)錯体陽イオンとイオン対を生成し、メチルイソブチルケトン(MIBK)に抽出されるので、この溶媒抽出系を利用した原子吸光法によるシアン化物イオンの間接定量法を検討した。有機相/水相の容積比を 5 ml/25 ml とした場合、水相中の銅濃度を 3×10^{-3} M, チオ尿素濃度を 1.2×10^{-2} M に保ち、pH を 3.7 (酢酸-酢酸ナトリウム) に調整すればシアン化物イオンは MIBK に定量的に抽出される。検量線は (1~25) $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ の範囲で直線を示し、5 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ のシアン化物イオンに対する 10 回の繰り返し実験の変動係数は 1.7% であった。実試料を分析する際には、あらかじめ蒸留法によりシアン化物イオンを分離した後本法を適用した。本法を工場排水中のシアン化物イオンの定量に応用した結果、従来の吸光光度法による結果とよく一致した。

1 緒 言

微量シアン化物イオンの定量法としては、吸光光度法、原子吸光法¹⁾²⁾、ポーラログラフ法³⁾などが報告されている。これらの中で、ピラゾロンを用いる吸光光度

* チオ尿素-銅(I)錯体及びその誘導体を用いる陰イオンの溶媒抽出-原子吸光法による間接定量(第2報)。前報は松枝隆彦、森本昌宏：分化, 29, 769 (1980)

** 福岡県衛生公害センター：福岡県太宰府市向佐野字迎田 39

法⁴⁾は高感度で精度も良好であることから、工場排水試験法、衛生試験法などに広く採用されている。しかし、この方法は反応温度の調節及び 30 分間の反応時間を必要とするなど、やや煩雑であり、有害で悪臭を有するピリジンが使用されている。そのため、最近ではピリジンの代わりに 4-ピリジンカルボン酸を用いる方法⁴⁾⁵⁾に変わりつつある。著者は先に、チオ尿素-銅(I)錯体陽イオン(以下 Cu-Tu と略記)が陰イオン界面活性剤とイオン対を生成し、メチルイソブチルケトン(MIBK)に抽出されることを利用して、陰イオン界面活性剤の定量