速 報

高圧水蒸気キャリアガス気-固クロマトグラフィー

野 中 昭^{*}

(1984 年 7 月 18 日受理)

蒸気 (臨界温度以下の気体) を移動相とする気-固クロマトグラフィーでは^{1)~3)}, 固定相表面に化学吸着又は物理吸着⁴⁾した移動相蒸気分子層が事実上の固定相とみなされる. この吸着分子層の厚さは気相中の蒸気圧が増すと増加する. 従来, この種のクロマトグラフィーでは分離カラム末端は大気圧に等しくとられていた. 水蒸気キャリアガス-クロマトグラフィーでカラム温度が 100 °C 以上の場合, その温度での飽和蒸気圧以内で水蒸気キャリアガスの圧力を上げることが可能であり, その場合水蒸気吸着層の厚さが増し, 又気相中での水蒸気と試料分子間相互作用の増大も考えられるので, 水蒸気キャリアガスの効果が一層増すことが期待される. 今回著者はこの観点から高圧水蒸気による気-固クロマトグラフィーを試みた. ただし, 移動相水蒸気は臨界温度・臨界圧力以下で用いた.

Fig. 1 Schematic diagram of gas-solid chromatography with high pressure steam carrier gas

A : Constant-flow-rate, high-pressure water pump; B : Sample injection valve; C : Steam generation column; D : Separation column; E : Needle valve for adjusting steam pressure; F : Detector (hydrogen flame ionization); G₁, G₂ : Thermostats

装置 (Fig. 1) は従来の水蒸気キャリアクロマトグラフ装置 (大倉理化学研究所製, SSC-1) に, 分離カラム (D) 内の圧力調整用として耐高温用に改良したニードルバルブ (Scientific Glass Engineering PTY, Ltd., Australia) (E) を分離カラム末端と検出器 (水素フレ

ームイオン化型) (F) との間に接続して用いた. 高圧水蒸気キャリアガスは, 高耐圧定流量ポンプ (20~600 $\mu\text{l min}^{-1}$) (A) を用いて一定流量のキャリア用水を分離カラムの前に組み込まれた蒸気発生カラム (200~400 °C) (C) に圧入して発生させ, 分離カラムに導入した. 試料 (水溶液又は水分散液) は定流量ポンプと蒸気発生カラムの間に接続された液体クロマトグラフ用試料導入バルブ (Rheodyne, U. S. A.) (B) によって蒸気発生カラムにキャリア用水とともに導き, 試料の気化を同時に行った. 分離カラム (内径 1.8 mm) その他の配管にはガラス内張りステンレス鋼管を用いた. 分離カラム温度としては最高 350 °C まで, 又カラム内キャリア蒸気圧としては 10 MPa までの範囲で検討した. 分離カラム用固体固定相には, 粒度 100~200 メッシュ, 比表面積 5~30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ を有する二酸化ケイ素, ケイ酸塩ガラス, ケイ藻土れんが粉末などを用いた. 検討に用いた試料としては脂肪酸類及びその金属塩, アミン類, ポリエチレングリコールなど水溶性高分子等が挙げられる. Fig. 2 にポリエチレングリコールのホウケイ酸ガラス粉末固定相によるクロマトグラムを示した. キャリヤー水蒸気流量 210 mg min^{-1} は, カラム内圧力 8~9 MPa の場合, 体積流量では約 7 ml min^{-1} となる.

Fig. 2 Chromatograms of a mixture of polyethylene glycols (PEG, $\text{HO-CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$) with high pressure steam carrier gas

Column : Glass adsorbent, CPG-10-3000, 120~200 mesh, 0.9 m; Column temp. : 340 °C; Steam mass flow rate : 210 mg min^{-1} ; Steam pressure at column head : 8.5 MPa (solid line) and 6.5 MPa (dashed line); Detector : Hydrogen flame ionization; Sample size : 0.5 % aqueous solution of PEG-400, 1 μl ; Peak numbers correspond to "n" in the chemical formula.

* 筑波大学理工工学系 : 305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

このカラム内圧力はこのカラム温度 (340 °C) における飽和蒸気圧の約 0.6 (相対圧) に相当する。キャリアー圧力増加の効果は大きく、相対圧を 0.5 から 0.6 に上げると、同一の質量流量 (体積流量は減少) で保持時間は 1/4~1/6 に減少した (Fig. 2)。しかし、キャリアー圧力を相対圧 0.7 以上になると再び試料の保持時間が増加する傾向がみられた。カラム温度を上げると、キャリアー圧力が同一相対圧では一般に溶出は早まるが、キャリアー相対圧が小さくなると温度を上げてても必ずしも溶出は早くならない。遊離脂肪酸のナトリウム塩試料では表面酸性の特殊カラム¹⁾²⁾でなくとも高圧水蒸気キャリアーガスで分離・溶出し、アミンなどの試料では溶出ピークのテイリングは著しく減少した。

水蒸気キャリアーガスクロマトグラフィーは高極性の物質や高沸点物質の、特に水溶液試料に有効であることが分かっているが、そのキャリアー水蒸気の圧力を高めることによって、超臨界状態⁵⁾に至らなくとも更に試料溶出効果を増すことが明らかになった。

本研究は昭和 58 年度文部省科学研究費の援助による。

文 献

- 1) 野中 昭：分化, **16**, 260, 1166 (1967), **17**, 91, 944 (1968), **20**, 416, 422 (1971).
- 2) A. Nonaka : *Anal. Chem.*, **44**, 271 (1972), **45**, 483 (1973).
- 3) 津田孝雄, 伊藤清孝, 石井大道：分化, **22**, 1554 (1973).
- 4) 高山哲男, 古川昌三訳：“ガスの物理吸着”, (1967), (産業図書) ; {D. M. Young, A. D.

Crowell : “*Physical Adsorption of Gases*”, (1962), (Butterworths, London)}.

- 5) E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner : *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962).

☆

Gas-solid chromatography with high pressure steam carrier. Akira NONAKA (Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305)

Gas-solid chromatography using steam pressurized up to 10 MPa at a column temperature of 350 °C was studied. The high pressure steam was generated continuously by pumping a constant flow of water into a heated precolumn. The carrier steam pressure was adjusted between atmospheric pressure and saturation pressure at the column temperature with a needle valve connected at the end of the separation column. The retention times of the samples (e.g., polyethylene glycols, higher carboxylic acids, etc.) decreased significantly as the pressure increased even with carrier steam having the same mass flow rate. For example, when the carrier steam pressure was raised from 6.5 MPa to 8.5 MPa at a column temperature of 340 °C ($P_{\text{sat}}=14.4$ MPa), the retention times of the applied samples were shortened to fifth or sixth of the initial ones ; and tailing phenomena, if they existed, were reduced to a great extent.

(Received July 18, 1984)

Keyword phrases

high pressure steam carrier gas-solid chromatography ; gas chromatography with high pressure steam and glass adsorbent ; gas chromatographic separation of polyethylene glycols.